

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Dispersión de luz del PMMA en disolución

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Issa A. Katime Amashta

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322350556

T1
544
KAT

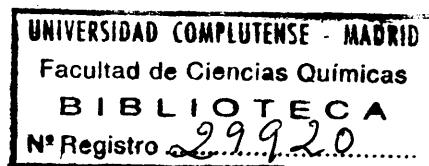
DISPERSION DE LUZ DEL PMMA EN DISOLUCION

TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias

por

ISSA ANTONIO KATIME AMASHTA



Departamento de Química Física

Fac. Ciencias

Instituto de Química Física

"Rocasolano"

Madrid, Diciembre 1970

A mis padres, esposa e hijo
por su cariño y apoyo.

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de Madrid, y en los laboratorios de la Sección de Altos Polímeros del Instituto de Química Física "Rocasolano", del C.S.I.C., bajo la dirección del Dr. D. Antonio Roig Muntañer, Prof. Agregado de Química Física de la Facultad de Ciencias de Madrid, e Investigador Científico del C.S.I.C., a quién expreso mi más sincero agradecimiento.

Deseo manifestar mi reconocimiento al Prof.Dr.D.Jesús Morcillo Rubio Catedrático de Estructura Atómico Molecular y Espectroscopía de esta Facultad, por haber aceptado la presentación de esta Tesis Doctoral.

Así mismo quiero agradecer al Prof.Dr. Antonio Rius Miró, Director del Instituto "Rocasolano", y al Prof. Dr.D. Octavio R. Foz Gazulla, Catedrático de Química Física de esta Facultad, por las facilidades dadas para la realización de este trabajo.

También manifiesto mi gratitud al Dr. D. Arturo Horta Zubiaga por su frecuente colaboración.

Igualmente, expreso mi consideración más estimada a todo el personal de la Sección de Altos Polímeros.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
DEFINICIONES PREVIAS. CADENA GAUSSIANA	4
TEORIAS DEL VOLUMEN EXCLUIDO	17
Modelos aproximados	22
Modelo de Flory	23
Modelo de Kurata-Stockmayer-Roig	25
Modelo de Fixman	26
Modelo de Ptitsyn y de Yamakawa	26
EL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL.....	
DISPERSION DE LUZ. INTRODUCCION	32
1.- Dispersión de Rayleigh	33
1.1.- Dispersión por gases	33
1.2.- Relación de Rayleigh y turbidez	39
1.3.- Dispersión por líquidos y soluciones	42
2.- Dispersión de Debye	49
2.1.- Factor de dispersión	51
2.2.- Diagrama de Zimm	54
<u>METODO EXPERIMENTAL</u>	
a) Obtención y caracterización de los polímeros.....	60
b) Descripción del aparato	64
c) Purificación de los disolventes	69

d) Clarificación de las disoluciones	73
e) Determinación de las concentraciones	75
f) Calibrado del fotogoniodifusómetro	77
DIMENSIONES MOLECULARES. TABLAS.....	85
EL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL. TABLAS	89
ANALISIS DE LOS RESULTADOS	
I.- Volumen excluido y dimensiones moleculares	93
II.- El segundo coeficiente del virial	140
RESUMEN Y CONCLUSIONES	168
BIBLIOGRAFIA	171

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Tradicionalmente se han venido utilizando numerosas técnicas experimentales (osmometría, viscosimetría, ultracentrifugación, dispersión de luz, etc.) para el estudio de las macromoléculas en disolución. Sin embargo, para la realización de esta Tesis Doctoral hemos elegido la dispersión de luz ("Light scattering"), que actualmente constituye un método básico para el análisis de las disoluciones macromoleculares.

El interés de esta técnica radica en que además de obtener el peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w , nos permite conocer otras dos magnitudes de gran interés:

- a) el radio medio de giro, $\langle s^2 \rangle$, directamente relacionado con las interacciones polímero-polímero intramoleculares, que producen un aumento de las dimensiones de la molécula tanto mayor cuanto mejor es el disolvente, y
- b) el segundo coeficiente del virial, A_2 , que da cuenta de las interacciones intermoleculares.

El efecto de las interacciones intramoleculares, se traduce en una repulsión entre los segmentos que origina el conocido problema del volumen excluido o de corto alcance, que da lugar a la existencia de la temperatura theta (θ) o de "Flo-

ry", a la cual las interacciones polímero-polímero y polímero-disolvente se hacen iguales, por lo que la macromolécula se comporta como si estuviese en el vacío y exhibe las llamadas dimensiones no perturbadas.

El problema del segundo coeficiente del virial de polímeros flexibles se puede considerar que consta de tres etapas. En primer lugar, está el problema de las interacciones intermoleculares; a continuación el de las interacciones intramoleculares y finalmente, el acoplamiento de las anteriores. Son posibles diferentes aproximaciones para cada etapa del problema e incluso combinaciones de estas, lo que da lugar a una gran variedad de teorías.

El objeto de este trabajo consiste, en primer lugar en realizar un estudio exhaustivo de estas magnitudes por lo cual se ha buscado un intervalo muy amplio de pesos moleculares, temperatura y calidad de disolvente. La finalidad es comprobar la validez de las actuales teorías y en particular, comparar los resultados termodinámicos con los del volumen excluido para ver si, de hecho, los parámetros de interacción segmento-segmento son iguales en ambos casos, como sería de esperar.

En segundo lugar, se tratade obtener una serie de medidas que correspondan a muestras perfectamente caracterizadas. Para ello se ha hecho uso de las técnicas de polimerización por vía aniónica montadas en este Laboratorio, que nos ha permitido la obtención de muestras casi prácticamente monodispersas u de estereoregularidad controlada y uniforme. El interés de esto estriba en el hecho de que la mayor parte de los datos bibliográficos corresponden a polímeros fraccionados, de distribución relativamente ancha, y de estereoregularidad desco

nocida.

Este es el primero de una serie de trabajos realizados con polímeros sindiotácticos con el objeto de determinar la influencia de la tacticidad y monodispersidad de las muestras en las propiedades termodinámicas del sistema.

DEFINICIONES PREVIAS. CADENA GAUSSIANA

Numerosas propiedades de los polímeros, particularmente las de disolución, están íntimamente ligadas a la conformación de las macromoléculas, es decir, a la disposición geométrica de los átomos que constituyen las cadenas. Este problema sería, evidentemente, muy simple si todos los átomos estuvieran unidos entre sí de una manera única y rígida; ya que entonces la estructura no dependería más que de la naturaleza de los átomos y de las moléculas y, por lo tanto, un mismo homopolímero tendría siempre la misma conformación. Sin embargo, las uniones entre los átomos son, generalmente, enlaces de tipo sigma (σ) que dan origen a rotaciones internas y por lo tanto se obtienen infinitas conformaciones para un solo compuesto. Por esta razón, el problema de la geometría de las cadenas polímeras adquiere un carácter estadístico y las magnitudes geométricas serán solamente valores medios o valores más probables. Una de las magnitudes más utilizadas es el valor cuadrático medio de la distancia entre los extremos de la cadena, $\langle \bar{L}^2 \rangle$, ya que esta interviene en las teorías de las propiedades hidrodinámicas y ópticas de las disoluciones macromoleculares.

Esta magnitud representa el valor medio de la distancia entre el primer "segmento" de la cadena y el último. En efecto, podemos suponer la cadena dividida en segmentos, o sea, unidades repetidas iguales que, normalmente, serán los monómeros que la componen; cada una de estas N unidades o segmentos, tienen una longitud l . El peso molecular será, $M = N M_0$ donde M_0 es el peso del segmento.

Este modelo puede representarse esquemáticamente por la figura 1.

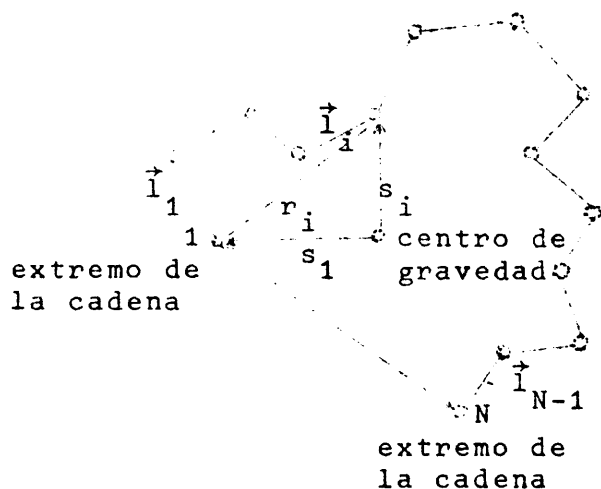


Figura 1.

Debido a los continuos cambios de conformación, la longitud extremo a extremo varía continuamente, por lo que nos interesa conocer, desde un punto de vista macroscópico, el valor medio de L , que denotaremos como $\langle \bar{L} \rangle$. Este valor se halla simplemente a partir de la distribución

$$\langle \bar{L} \rangle = \frac{\int_0^\infty L W(r) dr}{\int_0^\infty W(r) dr} = \int_0^\infty r W(r) dr = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} l N^{1/2} \quad (1)$$

ya que, por estar $W(r)$, función de distribución radial, normalizada, el denominador vale la unidad. Como la magnitud que verdaderamente nos interesa es la media cuadrática, $\langle \bar{L}^2 \rangle$, que vale:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 W(r) dr = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta^2} = l^2 N \quad (2)$$

o si tomamos el valor cuadrático medio:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle^{1/2} = lN^{1/2} \quad (3)$$

expresión que nos dice que la distancia extremo a extremo cuadrática media es proporcional a la raíz cuadrada del grado de polimerización (o del peso molecular), siendo la constante de proporcionalidad l , la longitud del segmento. A toda cadena que sigue esta ley se le llama "gaussiana" con rotación libre.

Una cadena será gaussiana sólo si se cumple la condición de que no existan interacciones de largo alcance entre los segmentos ni con el disolvente, es decir, que no este presente el problema del volumen excluido.

Otra magnitud importante, ya que es accesible a medida experimental directa, es el "radio de giro", s , definido de la manera siguiente: si llamamos s_i a la distancia desde el segmento i al centro de gravedad de la molécula, y M_i a la masa de dicho segmento, por definición

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N M_i s_i^2}{\sum_{i=1}^N M_i} \quad (4)$$

y aquí, al igual que en el caso anterior, lo que nos interesa es el valor medio, $\langle \bar{s}^2 \rangle$, o bien el valor cuadrático medio, $\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$.

De la ecuación anterior, en el caso de que la masa de todos los segmentos sean iguales se tiene que

$$\langle \bar{s}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i^2 \quad (5)$$

de donde haciendo consideraciones de tipo geométrico se puede ha

llar que

$$\langle \bar{s}^2 \rangle = \frac{1}{6} N l^2 = \frac{1}{6} \langle \bar{L}^2 \rangle \quad (6)$$

resultado de suma importancia. Como para el caso de $\langle \bar{L}^2 \rangle$, toda cadena que cumpla esta ecuación es "gaussiana". De ahí, también da lo mismo usar $\langle \bar{s}^2 \rangle$ o $\langle \bar{L}^2 \rangle$, ya que ambas están relacionadas, una de ellas es la sexta parte de la otra, y $\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$ debe ser también proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular.

Por su definición, $\langle \bar{s}^2 \rangle$ representa el radio medio de la macromolécula, que es aproximadamente esférica, y es una magnitud muy adecuada que refleja el tamaño real de la molécula en disolución.

En lo que precede hemos supuesto completa libertad de rotación segmento-segmento. Sin embargo, hay dos restricciones que debemos introducir:

- a) Angulo de enlace.- En toda macromolécula, el ángulo de enlace debe conservarse, es decir, que el ángulo θ debe ser tetraédrico si es de tipo metilénica, figura 2.
- b) Rotación restringida.- Aunque, en principio pueda haber rotación alrededor de los enlaces carbono-carbono, es decir, sobre el cono representado en la figura 3, por razones estéricas esta rotación no será del todo libre, habiendo algunas posiciones más probables que otras. Esta restricción puede representarse por un potencial en función del ángulo de rotación, ψ .

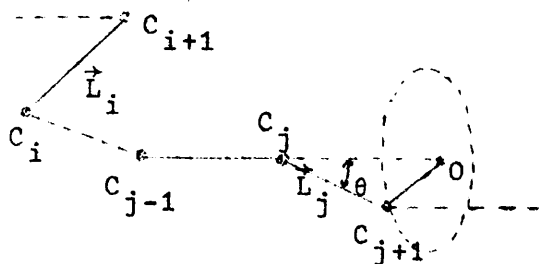


Figura 2.

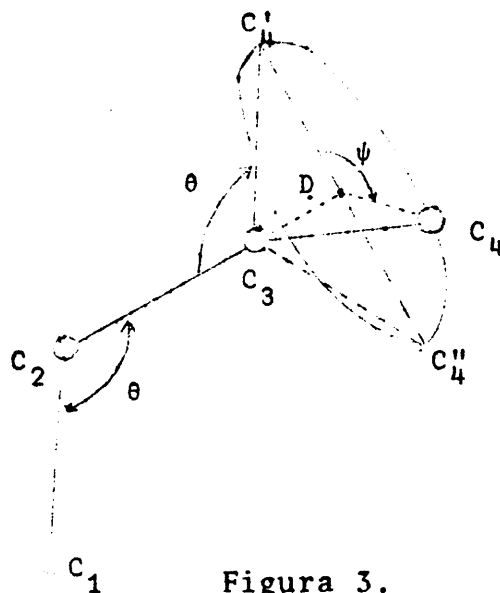


Figura 3.

En el primer caso podemos considerar cada eslabón de la cadena como un vector \vec{L} , todos de igual longitud, pero con diferentes orientaciones (figura 1).

Evidentemente, tendremos que:

$$L = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i \quad (7)$$

y

$$L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{L}_i \cdot \vec{L}_j \quad (8)$$

donde el producto del vector \vec{L}_i por el \vec{L}_j es escalar. El valor medio valdrá:

$$\begin{aligned} \langle L^2 \rangle &= \langle \vec{L} \cdot \vec{L} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{L}_i \cdot \vec{L}_j \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle l^2 \cos \psi_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \psi_{ij} \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

siendo ψ_{ij} el ángulo entre el segmento i y el j .

Si la cadena es perfectamente flexible, es decir, sin restricción alguna, calculemos cuanto vale $\langle \cos \psi_{ij} \rangle$. Para $i \neq j$, ψ_{ij} puede adoptar cualquier valor, y como para la mitad de los ángulos $\cos \psi$ será positivo y para la otra mitad negativo, entonces $\langle \cos \psi_{ij} \rangle = 0$, y sólo cuando sea $i = j$ tendremos, entonces, que $\langle \cos \psi_{ij} \rangle = 1$ independientemente de cual sea la orientación del segmento. Por tanto sólo contaremos en la sumatoria de la ecuación (9) los términos en que $i = j$, es decir, el producto escalar de cada vector por sí mismo. Evidentemente habrá N productos así, y

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = n l^2 \quad (10)$$

resultado ya conocido.

Ahora, sin embargo, como no todos los ángulos son posibles sino que ha de mantenerse el de la valencia, ϕ , ya no será del todo cierto el razonamiento anterior.

Para calcular la sumatoria doble de la ecuación (9) vamos a utilizar el cálculo matricial, con lo cual

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = \begin{vmatrix} \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1 \rangle + \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 \rangle + \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_3 \rangle + \dots \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_N \rangle \\ + \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1 \rangle + \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2 \rangle + \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_3 \rangle + \dots \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_N \rangle \\ . \\ . \\ . \\ + \langle \vec{l}_N \cdot \vec{l}_1 \rangle + \langle \vec{l}_N \cdot \vec{l}_2 \rangle + \langle \vec{l}_N \cdot \vec{l}_3 \rangle + \dots \langle \vec{l}_N \cdot \vec{l}_N \rangle \end{vmatrix} \quad (11)$$

Es fácil ver que la matriz es simétrica, ya que se cumple que $\langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 \rangle = \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1 \rangle$. Los términos de la diagonal

principal valen todos la unidad y, como hay N términos de éstos, se tiene que

$$\sum (\text{diagonal principal}) = Nl^2$$

Veamos la diagonal siguiente, con términos todos ellos del tipo $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1} \rangle$. El producto escalar tendrá por valor el producto de l por la proyección del otro vector sobre el primero, es decir,

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1} \rangle = \langle l \cdot (-l \cos \theta) \rangle = -l^2 \cos \theta$$

ya que θ , en nuestro caso, es una constante.

La siguiente diagonal, figura 2, es de la forma $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2} \rangle$, será el producto de la doble proyección de \vec{l}_{i+2} sobre $\vec{l}_{i+1}(-l \cos \theta)$ y de esta sobre el vector $\vec{l}_i(l \cos^2 \theta)$ y valdrá

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2} \rangle = l^2 \cos^2 \theta$$

Así vemos que para otra diagonal cualquiera, se obtiene:

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+m} \rangle = l^2 (-\cos \theta)^m = l^2 z^m$$

donde hemos hecho $z = -\cos \theta$ para mayor comodidad. Calculemos la suma de los términos de las diagonales. Basta contar la diagonal principal y dos veces los que están por encima o por debajo de ella por simetría. La diagonal principal tiene N términos; la siguiente (N-1), etc. Así se obtiene que:

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = l^2 \{ N + 2(N-1)z + 2(N-2)z^2 + \dots + 2z^{N-1} \}$$

expresión que puede ponerse en la forma:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = l^2 N \left\{ 1 + 2 \frac{z - z^N}{1 - z} - \frac{2z}{N} \frac{d}{dz} \left(\frac{z - z^N}{1 - z} \right) \right\}$$

teniendo en cuenta que $z < 1$, $N \gg 1$ y $z^N \ll z$ la ecuación anterior se reduce a:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = N l^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (12)$$

Ecuación que aplicada a ángulos tetraédricos, queda de la forma:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = 2 N l^2 \quad (13)$$

De aquí se puede sacar una conclusión importante que es que la forma gaussiana se conserva y lo único que ocurre es que aparece multiplicada por una constante, por lo que podemos escribir:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = C N l^2 \quad (14)$$

donde,

$$C = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (15)$$

El efecto de ello es siempre un aumento de las dimensiones moleculares respecto a la cadena gaussiana; concretamente para ángulos tetraédricos el valor de $\langle \bar{L}^2 \rangle$ se duplica.

Las dimensiones moleculares predichas en los cálculos anteriores, basados en la hipótesis de una rotación libre, no concuerdan muy bien con los resultados experimentales obtenidos, debido a la segunda restricción en la libre rotación.

¿Cuál será el efecto de estas restricciones sobre la distancia extremo a extremo?. El primer efecto de la restricción será que $\langle \cos \psi \rangle \neq 0$ (sería cero en el caso de que no existiera ninguna restricción); podemos suponer, pues, que los segmentos de la cadena por término medio ocuparán un valor de ψ que no será cualquiera, como antes, sino tal que le corresponda un cierto valor definido de $\langle \cos \psi \rangle$, de igual manera que en lo referente al ángulo de valencia hacían $\langle \cos \theta \rangle \neq 0$; en éste último caso, sin embargo, es más sencillo, pues $\cos \theta$ es constante y único, y por lo tanto $\langle \cos \theta \rangle = \cos \theta$. Por un desarrollo análogo al anterior, Benoit y Sadron¹ demostraron que:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \frac{1 + \langle \cos \psi \rangle}{1 - \langle \cos \psi \rangle} \quad (16)$$

expresión que nos demuestra nuevamente que las restricciones angulares conservan la forma gaussiana de dependencia sobre el peso molecular, aunque modifican el valor de la constante.

Desafortunadamente, el valor de $\langle \cos \psi \rangle$ no puede conocerse "a priori", ya que viene dado por la expresión:

$$\langle \cos \psi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-V(\psi)/kT} \cos \psi d\psi}{\int_0^{2\pi} e^{-V(\psi)/kT} d\psi} \quad (17)$$

donde $V(\psi)$ es la función de la energía potencial, cuyo valor desconocemos. Precisamente, se suele proceder a la inversa, es decir, midiendo primero $\langle \bar{L}^2 \rangle$ y N , con lo que, estimando el valor de l , mediante la ecuación (16), se puede calcular $\langle \cos \psi \rangle$ y de éste, con suerte puede deducirse alguna información sobre la función potencial. Lo importante de la ecuación (16), sin embargo, es saber que $\langle \cos \psi \rangle$ es una constante que depende sólo de la tem

peratura, de acuerdo con la expresión (17), y que, por consiguiente, a temperatura constante se mantiene la forma gaussiana. Naturalmente, para rotación libre se satisface que $\langle \cos \psi \rangle = 0$, y estamos como antes:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = C_2 N l^2 \quad (18)$$

donde,

$$C_2 = C \frac{1 + \langle \cos \psi \rangle}{1 - \langle \cos \psi \rangle} \quad (19)$$

El hecho de que las restricciones en los ángulos de valencia y de rotación interna mantenga la forma gaussiana, aunque alterando la constante de proporcionalidad en las fórmulas condujo a Kuhn a la formulación del concepto de "cadena equivalente". Es esta una cadena hipotética que consta de menos segmentos pero más largos; en efecto, si nosotros consideramos como "segmento" no uno, sino una serie de ellos, por ejemplo diez, y tomamos como longitud del mismo la distancia extremo a extremo de los diez segmentos, es evidente que el nuevo segmento tendrá más "flexibilidad" que cada uno de los segmentos por separado y tanto más cuanto mayor sea el número de segmentos de que se compone. Esto es así debido a la flexibilidad de rotación interna, que compensa en parte las restricciones en el ángulo de valencia. Naturalmente, la nueva cadena equivalente debe cumplir las condiciones de que posea la misma longitud de contorno (es decir, cuando está totalmente extendida) y la misma longitud real de extremo a extremo.

Si la cadena real tiene N segmentos de longitud l , y hacemos que el segmento de la cadena equivalente contenga m segmentos reales, llamando N' al número de segmentos de la equivalente y l' a su longitud, debe cumplirse,

$$Nl = N'l' \quad (20)$$

siendo

$$N' = N/m$$

Si m es suficientemente grande, la cadena equivalente será gaussiana, según demostró Kunh³, y se cumplirá

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = N'l'^2 \quad (21)$$

$$\beta = (3/2 N'l'^2)^{1/2} = \left(\frac{3}{2} Nl l' \right)^{1/2} \quad (21')$$

Pero, además, de acuerdo con la ecuación (20), se cumple que:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = l'^2 N' = \frac{N^2 l^2}{N'^2} N' = l^2 N^2 \frac{1}{N'} = m l^2 N \quad (22)$$

es decir, que $\langle \bar{L}^2 \rangle$ de la nueva cadena, por definición, debe ser igual a la real, coincide con la gaussiana excepto en el factor m , que según dedujimos en la ecuación (16), vale:

$$m = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \frac{1 + \langle \cos \psi \rangle}{1 - \langle \cos \psi \rangle} \quad (23)$$

Esta constante m depende sólo de la temperatura, y es independiente del disolvente. Esto es el efecto de las llamadas interacciones de "corto alcance", es decir, de aquellas que tienen lugar entre segmentos próximos entre sí: todas ellas pueden englobarse en el concepto de cadena equivalente y, por lo tanto, permiten tratar la cadena real como si fuese gaussiana, es decir, sin más que tener en cuenta la constante m dada en la expresión anterior, o sea, como si dispusiéramos de (N/m) segmen

tos y que cada uno tuviese la longitud cuadrática media extremo a extremo de los m segmentos que, por lo tanto, vale:

$$l^2 = \langle l^2 \rangle = l_m^2 \quad (24)$$

Más difícil de tratar será la otra restricción, el "volumen excluido", ya que éste es un efecto de "corto alcance", pues el volumen excluido lo está a cualquier segmento de la cadena, próximo o lejano, lo que hace que el problema se haga casi insoluble.

TEORIAS DEL VOLUMEN EXCLUIDO

Una restricción más a nuestro problema, se origina del hecho de que el volumen ocupado por un segmento no puede ser ocupado por ningún otro. De hecho, dos segmentos próximos entre sí ejercen interacciones repulsivas de modo que no solo no pueden ocupar ambos el mismo volumen sino que tampoco pueden acercarse entre sí dentro de cierto límite. El efecto de estas interacciones se traduce en una repulsión entre los segmentos y es por lo que este efecto se conoce como volumen excluido o de corto alcance. No existen teorías exactas que den cuenta de estos efectos, aunque se han hecho varios intentos, más o menos afortunados, al respecto. Las interacciones que tienen lugar son las típicas de sistemas multicomponentes en los cuales existen gran número de partículas.

Sabemos que:

$$\langle \bar{L}^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} L^2 W(L) 4\pi L^2 dL}{\int_0^{\infty} W(L) 4\pi L^2 dL} \quad (25)$$

donde $W(L)$ es la función de distribución de probabilidad. Esencialmente $W(L)$ representa, para cada valor de L , el número de configuraciones o probabilidad de la cadena que tiene este valor para L .

Cuando la cadena es gaussiana, es decir, cuando no existen interacciones de largo alcance, $W(L)$ es la función

estudiada en las definiciones previas, se tiene que:

$$W^0(L) = (3/2Nl^2\pi)^{3/2} \exp\{-3L^2/2Nl^2\} 4\pi L^2 \quad (26)$$

donde hemos introducido la notación en términos de la longitud extremo a extremo.

1.- Desarrollo riguroso.

Como existen interacciones vamos a introducirlas. En primer lugar, la función potencial, V_{ij} , que representa la interacción del segmento i con el j , debe ser función de la distancia entre ambos segmentos, L_{ij} , (figura 1):

$$V_{ij} = V(L_{ij})$$

Por otra parte, es sabido de que la probabilidad de que tenga lugar dicha interacción viene dada por una exponencial de Boltzmann:

$$\exp\{-V(L_{ij})/kT\}$$

¿Cuál es la probabilidad de que la cadena tenga una distancia extremo a extremo L y, simultáneamente, ocurran todas las interacciones que procedan?. La respuesta es el producto de la función gaussiana por una función que represente las interacciones. ¿Qué interacciones ocurrirán?. Simultáneamente las de todos los segmentos con todos; la función que representa la probabilidad de estas interacciones es el producto de las exponenciales de Boltzmann correspondiente a cada pareja de segmentos:

$$\prod_{i \geq j}^N \prod_{j \geq i}^N \exp\{-V(L_{ij})/kT\} = \exp\left\{-\sum_{i=1}^N \sum_{j \geq i}^N V(L_{ij})/kT\right\} \quad (27)$$

La función total de distribución será, pues:

$$W(L) = A \cdot \exp\left\{-\frac{3L^2}{2Nl^2}\right\} \exp\left\{-\sum_{i>j}^N \sum_{j}^N V(L_{ij})/kT\right\} \quad (28)$$

y, consecuentemente, se obtiene:

$$\langle L^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty L^2 \exp\{-3L^2/2Nl^2\} \exp\{-\sum_{i>j} \sum_j V(L_{ij})/kT\} 4\pi L^2 dL}{\int_0^\infty \exp\{-3L^2/2Nl^2\} \exp\{-\sum_{i>j} \sum_j V(L_{ij})/kT\} 4\pi L^2 dL} \quad (29)$$

donde A, que es la constante en $W^0(L)$, cancela, y donde $4\pi L^2 dL$ representa el paso a coordenadas polares.

Esta integral no puede resolverse analíticamente y recurrimos al desarrollo de Ursell-Mayer⁴, análogo al de gases reales. Pongamos:

$$\exp\{-V(L_{ij})/kT\} \approx 1 - \chi(L_{ij})$$

que es el desarrollo en serie dejando sólo el primer término, lo cual está muy justificado dada la pequeñez de χ , es decir, de las interacciones. Estas interacciones repulsivas (tipo de Van der Waals), además de ser pequeñas son de muy corto alcance: es decir, que si L_{ij} no es muy próximo a cero, $V(L_{ij})$ es aproximadamente nulo y $\chi \approx 0$. Sólo cuando L_{ij} vale aproximadamente cero será χ apreciable frente a la unidad. Para representar este hecho usamos la función δ de Dirac que es tal que

$$\delta(a) \begin{cases} \text{Si } a \neq 0 & \delta = 0 \\ \text{Si } a \rightarrow 0 & \delta = 1 \end{cases}$$

Entonces,

$$\chi(L_{ij}) = \delta(L_{ij}) \int_0^{\infty} \{1 - \exp(-V(L_{ij})/kT)\} dL_{ij} =$$

$$= \delta(L_{ij}) \int_0^{\infty} \chi(L_{ij}) dL_{ij}$$

Esta integral se llama integral de Cluster o de racimo.

Esta ecuación representa lo siguiente: pensemos en una integral geométricamente, como suma de intervalos: para todos aquellos intervalos en los que L_{ij} sea muy diferente de cero, se cumple que $V = 0$, y el integrando se anula. Sólo en aquella zona en que L_{ij} es pequeño, el integrando es distinto de cero. La integral, pues, da el valor total de la interacción, que llamaremos β ; este valor es constante e independiente de L_{ij} y muy pequeño, por lo que:

$$\chi(L_{ij}) = \delta(L_{ij})\beta$$

De esta forma hacemos que $\chi(L_{ij})$ sea una función del valle rectangular, pues vale

$$\chi(L_{ij}) \begin{cases} \text{Si } L_{ij} \neq 0 & \chi = 0 \\ \text{Si } L_{ij} \rightarrow 0 & \chi = \beta = \text{constante} \end{cases}$$

Apliquemos estos conceptos al desarrollo de la exponencial de la ecuación (27), con lo que:

$$\exp\left\{-\sum_{i \geq j}^N \sum_{ij}^N V(L_{ij})/kT\right\} = \prod_{i \geq j}^N \prod_{ij}^N \{1 - \chi(L_{ij})\} = 1 - \beta \sum_{i \geq j}^N \sum_{ij}^N \delta(L_{ij}) + \dots'$$

En donde sólo nos quedamos con el primer término del desarrollo en serie. Esto será correcto solamente si β es muy pequeño, es decir, en aquellos casos en que las interacciones sean muy débiles. Utilizando este concepto y las ecuaciones (29) y (30) llegamos a la siguiente expresión:

$$\frac{\langle L^2 \rangle}{\langle L^2 \rangle_0} = 1 + \frac{4}{3} z - 2,08 z^2 + \dots \quad (31)$$

donde

$$\langle L^2 \rangle_0 = N l^2$$

que es el valor gaussiano, y

$$z = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} l^{-3} \beta N^{1/2} \quad (32)$$

en donde la magnitud $\langle L^2 \rangle_0$ se la conoce con el nombre de dimensión no perturbada, y de manera análoga a $\langle s^2 \rangle_0$. En esta expresión vemos que z es la variable termodinámica que engloba al parámetro β y que depende además, de la raíz cuadrada del peso molecular. Análogamente, a $\langle L^2 \rangle$ y a $\langle s^2 \rangle$ se conocen con el nombre de dimensión perturbada⁵.

La ecuación (31) como vemos, consta de términos alternantes y de coeficientes grandes, por lo que la serie converge muy lentamente. Esto significa que sólo podremos utilizarla con dos términos únicamente, para valores de $z \ll 1$ o lo que es lo mismo para valores muy pequeños.

Si z es mucho menor que la unidad, es evidente que $\langle L^2 \rangle / \langle L^2 \rangle_0$ es mayor que la unidad: la cadena sufre una expansión. Es conveniente definir un nuevo parámetro que llamaremos

coeficiente de expansión, α' , como

$$\alpha' = \frac{\langle L^2 \rangle^{1/2}}{\langle L^2 \rangle_0^{1/2}} \quad (33)$$

Entonces, podremos escribir que:

$$\alpha'^{-2} = 1 + \frac{4}{3} - 2,08 z^2 + \dots \quad (34)$$

Esta expansión es real, es decir, la macromolécula es mayor que si no hubieran interacciones. Si definimos otro coeficiente de expansión pero en función del radio medio de giro, tendremos que:

$$\alpha = \frac{\langle s^2 \rangle^{1/2}}{\langle s^2 \rangle_0^{1/2}} \quad (35)$$

Este nuevo factor no es exactamente igual a α' , pero es fácil, mediante un razonamiento análogo al anterior ver que:

$$\alpha = 1 + \frac{134}{105} z - \dots \quad (36)$$

Sin embargo, ambos factores α y α' son suficientemente próximos a su valor para, a efectos prácticos, poderse tomar como iguales.

También es conveniente poner z de la forma siguiente:

$$z = ABM^{1/2} \quad (37)$$

donde

$$A = (\langle s^2 \rangle_0 / M)^{-3/2} \quad (38)$$

3,

$$B = (1/4\pi)^{3/2} (N/M)^2 \beta \quad (39)$$

En esta forma, B es sólo función de la temperatura y del sistema, pero no del peso molecular, y engloba la integral β , mientras que A es una constante propia del sistema.

Cuando z no es pequeño, no podemos utilizar las ecuaciones (31) y (34). Entonces es necesario recurrir a modelos aproximados.

MODELOS APROXIMADOS

Ante la imposibilidad práctica de emplear el desarrollo riguroso, se acude a modelos aproximados. El tratamiento de estos modelos no es simple, pero como primer caso se busca relacionar la ecuación (30) que da una medida de las interacciones con la densidad de segmento, que también la da, puesto que cuanto más segmentos por cm^3 haya, más próximos estarán y más interacciones tendremos. Una vez que se obtiene esta relación se introducen modelos que nos den la densidad de segmentos.

La ecuación buscada es:

$$\langle L^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty L^2 \exp\{-3L^2/2Nl^2\} \exp\{-(\beta/2) \int_0^\infty \rho^2 d\vec{r}\} 4\pi L^2 dL \cdot \exp(\beta/2) \text{cte}}{\int_0^\infty \exp\{-3L^2/2Nl^2\} \exp\{-(\beta/2) \int_0^\infty \rho^2 d\vec{r}\} 4\pi L^2 dL \cdot \exp(\beta/2) \text{cte}} \quad (40)$$

expresión que nos relaciona $\langle L^2 \rangle$ con ρ , que es la densidad de segmento.

MODELO DE FLORY

El primer modelo fue introducido por P.J. Flory suponiendo que los segmentos estaban uniformemente repartidos dentro de una esfera de radio igual al radio medio de giro correspondiente a L , que es la variable independiente.

Para un cierto valor de L , $\langle s_L^2 \rangle$ vale:

$$\langle s_L^2 \rangle = \frac{L^2}{6} \quad (41)$$

Entonces, como la densidad es constante, segmentos uniformemente repartidos, se cumple:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{\frac{4}{3} \pi \langle s_L^2 \rangle^{3/2}} = \frac{N 6^{3/2}}{\frac{4}{3} \pi L^3} = \text{cte} \frac{N}{L^3} \quad (42)$$

y por ello,

$$(\beta_0/2) \int_0^\infty \rho^2 d\vec{r} = (\beta_0/2) \text{ constante} \frac{N^2}{L^3} \quad (44)$$

y,

$$\langle L^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty L^2 \exp\{-3L^2/2Nl^2 - \text{cte}\beta N^2/L^3\} 4\pi L^2 dL}{\int_0^\infty \exp\{-3L^2/2Nl^2 - \text{cte}\beta N^2/L^3\} 4\pi L^2 dL} \quad (45)$$

y, por tanto,

$$\langle \alpha^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty \alpha^4 \exp\{-(3/2)\alpha^2 - Cz/\alpha^3\} d\alpha}{\int_0^\infty \alpha^2 \exp\{-(3/2)\alpha^2 - Cz/\alpha^3\} d\alpha} \quad (46)$$

donde C es una constante.

La integración de esta expresión da como resultado:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \text{constante} \cdot z \quad (47)$$

siendo

$$z = (3/2\pi)^{3/2} (\beta N^{1/2}/l^3) \quad (48)$$

Esta ecuación se puede ajustar para que de el valor correcto para $z \rightarrow 0$, es decir, el dado por la expresión exacta en el límite, cuando z tiende a cero, y, entonces, para este caso límite se obtiene:

$$\alpha \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad \alpha^3 \rightarrow 1$$

luego,

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \alpha^3(\alpha^2 - 1) \approx \alpha^2 - 1 = \text{cte} \cdot z \quad (49)$$

pero, de acuerdo con la ecuación (34), se obtiene que

$$\begin{aligned} \alpha^2 - 1 &\rightarrow \frac{4}{3} \\ \alpha^2 - 1 &\rightarrow \frac{134}{105} \end{aligned}$$

de donde se deduce:

$$\text{constante} = \frac{4}{3} \quad \text{ó} \quad \frac{134}{105}$$

por lo que finalmente resulta

$$\alpha'^5 - \alpha'^3 = \frac{4}{3} z = 1,33 z$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1,276 z$$
(50)

Como z depende de la raíz cuadrada del peso molecular, según esta ecuación, si representamos el término $(\alpha^5 - \alpha^3) / \sqrt{M}$ en función de α (o del peso molecular), debería obtenerse una recta, lo cual no ocurre experimentalmente⁷.

MODELO DE KURATA-STOCKMAYER-ROIG

Una mejora respecto al modelo de P.J. Flory consiste en suponer que el volumen no es esférico sino elipsoidal, que es mucho más real; y este es el modelo propuesto por Kurata-Stockmayer-Roig⁸. Suponen una distribución de segmentos uniforme dentro de un elipsoide de revolución tal que coincide su eje mayor con el vector L . El resultado es, utilizando métodos análogos a los de Flory,

$$\alpha'^3 - \alpha^- = \frac{4}{3} g(\alpha') z$$

$$\alpha^3 - \alpha = \frac{134}{105} g(\alpha) z$$
(51)

siendo

$$g(\alpha) = \frac{8\alpha^3}{(3\alpha^2 + 1)^{3/2}}$$

y análogamente para $g(\alpha')$.

Ecuación que va muy bien en todo el intervalo de valores de α , pero que es muy engorrosa utilizarla por el término $(1/3\alpha^2)$.

La ecuación (51) da un valor de alrededor de -0,2 para el coeficiente de z^2 y predice la relación asintótica

$$\frac{\alpha^3}{z} = 1,965 \quad \text{ó} \quad \frac{\alpha'^3}{z} = 2,05$$

para valores grandes de z .

MODELO DE FIXMAN

Otro modelo es el debido a Fixman⁹, este tiene una base teorica completamente diferente a las dos anteriores, pero es de sumo interés puesto que conduce a un resultado final muy simple:

$$\begin{aligned} \alpha'^3 &= 1 + 2z \\ \alpha^3 &= 1 + 1,914 z \end{aligned} \tag{52}$$

Este modelo no va bien para valores de z pequeños pero cubre muy bien el resto del intervalo, además, es el más sencillo de todos, por lo que hoy se emplea con más frecuencia, y con bastante éxito.

MODELOS DE PTITSYN Y DE YAMAKAWA

Ambos modelos^{10,11}, en su base, se asemejan al de Fixman, es decir, en una serie de ecuaciones diferenciales y difieren entre sí y con el de Fixman en el modelo matemático utilizado para obtener una ecuación cerrada. Las expresiones finales

son:

$$5,12\alpha^2 = 4,12 + (1,0 + 9,79 z)^{2/3} \quad (53)$$

$$\alpha'^2 = 0,572 + 0,428(1 + 6,23 z)^{1/2}$$

$$\alpha^2 = 0,541 + 0,459(1 + 6,04 z)^{0,46} \quad (54)$$

para las teorías de Ptitsyn y Yamakawa, respectivamente.

Como se ve, ambas teorías presentan la misma forma matemática.

Es interesante ver el comportamiento asintótico, tanto para $\alpha \rightarrow 1$ como para $\alpha \rightarrow \infty$.

Para $\alpha \rightarrow 1$:

Riguroso	$\alpha^2 = 1 + 1,276 z$
Flory	$\alpha^2 = 1 + 1,276 z$
K-S-R	$\alpha^2 = 1 + 1,276 z$
Fixman	$\alpha^2 = 1 + 1,276 z$
Yamakawa	$\alpha^2 = 1 + 1,276 z$
Ptitsyn	$\alpha^2 = 1 + 1,276 z$
Flory-Fisk	$\alpha^2 = 1 + 1,276 z$

y cuando $\alpha \rightarrow \infty$:

Riguroso	$(\alpha/z) = ?$
Flory	$(\alpha^5/z) = 1,276$
K-S-R	$(\alpha^3/z) = 1,965$
Fixman	$(\alpha^3/z) = 1,914$
Yamakawa	$(\alpha^4 \cdot 3^5/z) = 1,110$
Ptitsyn	$(\alpha^3/z) = 0,845$
Flory-Fisk	$(\alpha^5/z) = 0,648$

Como puede verse todas las teorías dan el valor inicial riguroso.

Para valores grandes de α , las teorías predicen comportamientos bastante diferentes, y son de tres tipos: en α^5 , en $\alpha^{4.35}$ y en α^3 , incluso las tres en α^3 dan un valor de la constante bastante distinto, excepto la de Kurata-Stockmayer-Roig y la de Fixman que, como hemos dicho, son bastantes coincidentes en todo el intervalo.

EL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

El segundo coeficiente del virial¹² puede expresarse como:

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A B F(z) \quad (55)$$

donde los símbolos tienen el mismo significado que hasta ahora y F es una función de z . Esta función ha sido evaluada rigurosamente en forma de serie de potencia; si no tenemos en cuenta los contactos intramoleculares, es decir, el problema del volumen excluido, se sabe que¹³

$$F(z) = 1 - 2,865 z + 9,726 z^2 - \dots \quad (56)$$

Como antes, esta expresión sólo es aplicable cerca del punto theta, y habrá que recurrir a expresiones aproximadas, que deben tener en cuenta

- a) los posibles contactos intermoleculares.
- b) los contactos intramoleculares (volumen excluido que, al modificar el tamaño de la macromolécula influyen en los anteriores.

Además, los contactos intramoleculares dependen de los intermoleculares, ya que es más difícil deformar la molécula por efecto de volumen excluido cuando esta tiene varios puntos de contacto con otras. Entonces los contactos intramoleculares se representan por $\bar{\alpha}$, dado por

$$\bar{\alpha}^2 = 1 + 1,186 z - \dots \quad (57)$$

Naturalmente, habrá que recurrir a expresiones aproximadas para $\bar{\alpha}$; se utilizan las mismas del capítulo anterior modificando los coeficientes para que, en el límite, coincidan con el anterior, quedando

$$\bar{\alpha}^2 = 0,541 + 0,459(1 + 5,62 z)^{0,46} \quad (58)$$

Las principales expresiones para $F'(z)$ son las siguientes:

1°) Yamakawa-Kurata¹⁴

$$F'(z) = (0,983/\bar{z}) |1 - (1 + 4,454 \bar{z})^{-0,2867}| \quad (59)$$

donde

$$\bar{z} = \frac{z}{\alpha^3}$$

2°) Flory-Krigbaum-Orofino¹⁵

$$F'(z) = (\alpha^3/z)(1/5,73) \ln |1 + 5,73(z/\alpha^3)| \quad (61)$$

3°) Stockmayer¹⁶

$$F'(z) = |1 + 2,865(z/\alpha^3)|^{-1} \quad (62)$$

4°) Casassa-Markovitz¹⁷

$$F'(z) = (\alpha^3/z)(1/5,68) |1 - \exp(-5,68z/\alpha^3)| \quad (63)$$

La expresión para el segundo coeficiente del virial puede modificarse fácilmente y escribirse en forma más cómo

da, por ejemplo

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \left(\frac{\langle s^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{M}} \psi \quad (64)$$

donde

$$\psi = 0,783(\bar{\alpha}/\alpha)^3 |1 - (1 + 4,45 \bar{z})^{-0,2867}| \quad \text{Y-K} \quad (65)$$

$$\psi = (1/5,73) \ln |1 + 5,73(z/\alpha^3)| \quad \text{F-K-O} \quad (66)$$

$$\psi = (z/\alpha^3) / |1 + 2,865(z/\alpha^3)| \quad \text{S} \quad (67)$$

$$\psi = (1/5,68) |1 - \exp(-5,68z/\alpha^3)| \quad \text{C-M} \quad (68)$$

En todas estas expresiones, z es el parámetro que contiene la integral de interacción, β , y debe ser análogo al que aparece en el tratamiento del volumen excluido, ya que las interacciones, tanto inter- como intramoleculares son entre segmentos análogos.

Por consiguiente debemos investigar, en primer lugar, si el parámetro z , determinado a partir del segundo coeficiente del virial coincide con el hallado por el volumen excluido, en especial cerca del punto theta.

DISPERSION DE LUZ

INTRODUCCION

La determinación del peso molecular y demás parámetros moleculares de las sustancias macromoleculares por el método de dispersión de luz en solución es una técnica relativamente nueva. El tratamiento teórico de la dispersión de luz en los gases fue dado por Strutt (Lord Rayleigh)²⁵ en 1871. Putzeys aplicó el método al estudio de soluciones proteínicas y demostró experimentalmente que la intensidad dispersada estaba relacionada con el peso molecular de la proteína. En 1944, Peter Debye demostró como el método podía suministrar un valor absoluto del peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w , y en circunstancias favorables, es incluso posible evaluar el peso molecular promedio en número, \bar{M}_n .

La técnica experimental de la dispersión de luz es exigente, principalmente, debido a la considerable diferencia en magnitud que existe entre la intensidad del rayo incidente y la del rayo dispersado por la solución macromolecular.

La técnica, pues, es muy poderosa ya que permite la determinación del peso molecular, propiedades termodinámicas (coeficientes del virial), estructuras (forma de la macromolécula, radio medio de giro) y finalmente, la distribución del peso molecular (dada por las razones \bar{M}_w/\bar{M}_n del peso molecular promedio en peso a promedio en número).

TEORIA

1.- Dispersión de Rayleigh.

Se entiende por ella, la dispersión por partículas puntuales, es decir, pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz incidente; su característica más importante es la ausencia de interferencias luminosas, y es de aplicación a las moléculas simples únicamente. La estudiaremos con detalle, sin embargo, porque constituye la base sobre la que descansa la llamada dispersión de Debye²⁶, en que las partículas son grandes y se producen interferencias.

1.1.- Dispersión por gases.

Supongamos que un rayo de luz, figura 4, polarizado verticalmente que llega en la dirección del eje x y que en el punto 0 hay una molécula de gas, y veamos lo que ocurre. Supondremos la molécula pequeña en comparación con la longitud de onda de la luz incidente de modo que pueda considerarse como puntual. La luz es un campo eléctrico y otro magnético, ambos perpendiculares; si la luz está polarizada verticalmente su vector eléctrico estará en el plano x-y perpendicular al eje x. El valor del campo eléctrico en un punto x será:

$$E = E_0 \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right\} \quad (69)$$

donde v es la velocidad de propagación en el medio, t el tiempo y E_0 la amplitud.

El efecto de este campo eléctrico alterno sobre la partícula es crear un dipolo inducido debido a la polarizabilidad de la partícula; en este momento, μ , valdrá:

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right\} \quad (70)$$

y estará dirigido en la misma dirección del campo. Como la polarizabilidad varía con el tiempo, actúa como emisor de radiación en todas las direcciones. Consideremos una dirección OP cualquiera no necesariamente contenida en el plano del papel; la luz que

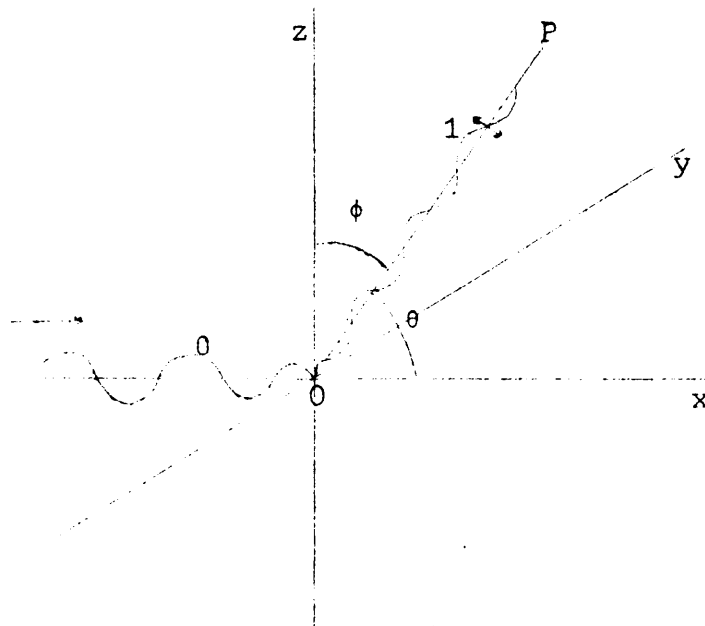


Figura 4

se emite en esta dirección estará polarizada en el plano z-OP y su vector eléctrico será, por tanto, perpendicular a OP y contenido en el citado plano.

El valor del campo eléctrico emitido en la dirección OP, E' , a una distancia r de 0 depende de la "aceleración del dipolo", de la distancia, de la velocidad de propagación y de la proyección del vector eléctrico, que es $\cos \psi$ (ψ es el ángulo entre ambos vectores) o lo que es lo mismo, $\sin \phi$ (siendo ϕ el ángulo entre OP y el eje z),

$$E' = \frac{1}{rv^2} \frac{d^2 \mu}{dt^2} \sin \phi \quad (71)$$

Haciendo los cálculos a partir de la fórmula (70),

se obtiene:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = -\left\{ \alpha E_0 \frac{2\pi v}{\lambda} \right\}^2 \sin \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)$$

y, por tanto,

$$E' = E'_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt) \sin \phi$$

donde hemos llamado E'_0 a la amplitud del rayo dispersado. La intensidad luminosa es igual al cuadrado de la amplitud, y llamando I' a dicha intensidad dispersada en la dirección OP,

$$I' = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda^4} I_0 \sin^2 \phi \quad (72)$$

donde I_0 es la intensidad del rayo incidente. La única dependencia angular es en $\sin^2 \phi$ y por lo tanto las intensidades dispersadas deben ser simétricas respecto al plano xy; el valor de I' depende sólo del ángulo ϕ pero no de la orientación del plano z-OP. I' debe ser máxima en los puntos situados en el plano xy y nula en la dirección del eje z, como se ve en la figura 5, donde se da I' en función de x y z.

Cuando la luz no es polarizada, sino natural, ésta puede siempre resolverse en direcciones perpendiculares y de igual intensidad; supongamos que una componente es igual al caso anterior (polarizada en el plano xz) y la otra en el plano xy,

$$I = I_z + I_y$$

$$I_0 = I_{z_0} + I_{y_0} = 2I_{z_0} = 2I_{y_0}$$

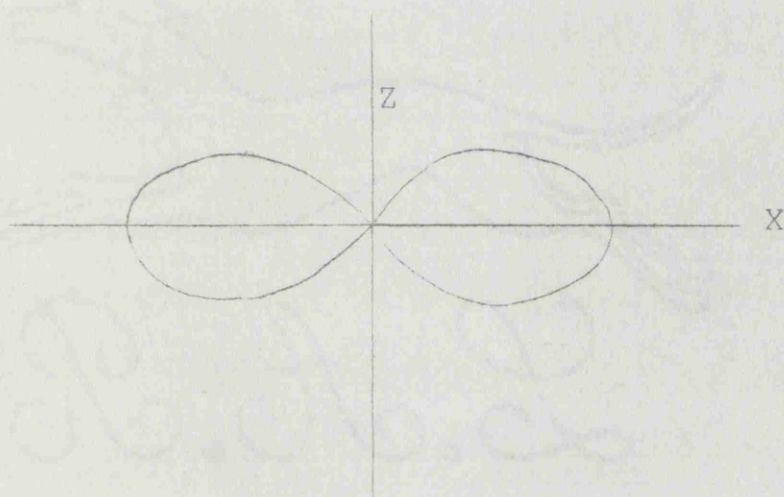


Figura 5.

y,

$$\begin{aligned}
 I' &= \frac{8\pi^4 \alpha^2 I_0}{r^2 \lambda^4} (\sin^2 \phi_z + \sin^2 \phi_y) = \\
 &= \frac{8\pi^4 \alpha^2 I_0}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (73)
 \end{aligned}$$

donde ϕ_z es el mismo ángulo ϕ del caso anterior, y ϕ_y es el ángulo entre OP y el eje y.

La luz así dispersada estará polarizada parcialmente en forma que dependerá del ángulo θ . Para $\theta = 90^\circ$ (dirección perpendicular al rayo incidente) la componente I_z no producirá ninguna dispersión y la luz dispersa estará polarizada en un plano horizontal, con el vector eléctrico perpendicular al rayo incidente; en cambio para $\theta = 0$ y $\theta = \pi$, ambas componentes dispersan por igual y la luz dispersada no está polarizada, figura 6.

La intensidad dispersada varía con la dirección, siendo mínima en la dirección perpendicular y máxima en la dire-

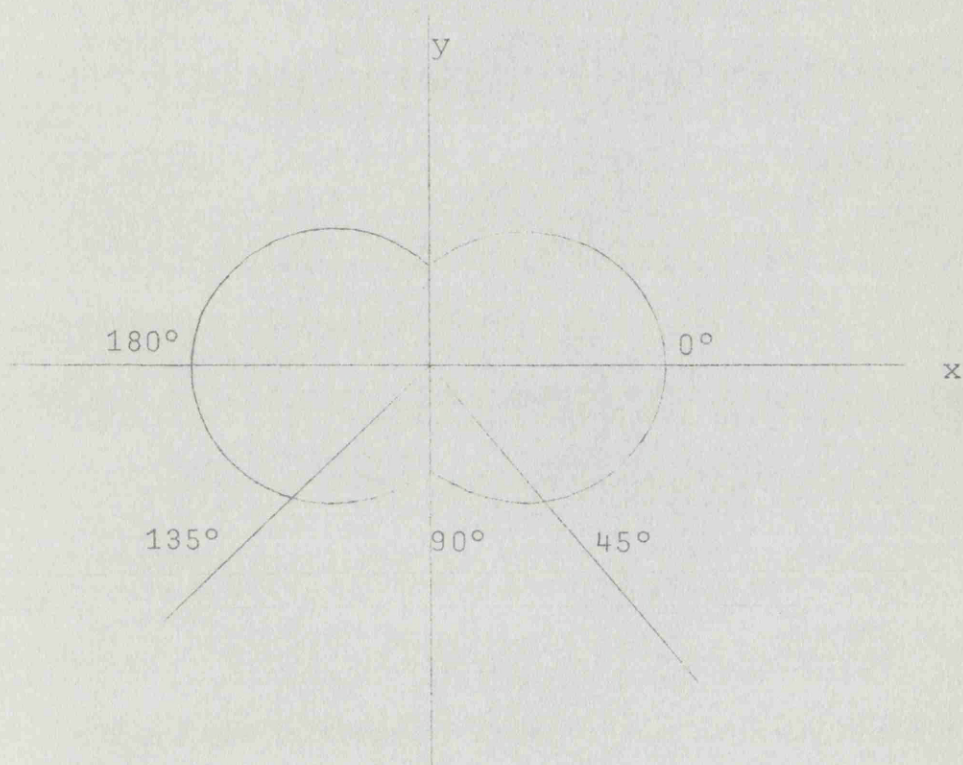


Figura 6.

cción del rayo incidente, tanto para adelante como para atrás; la intensidad dispersada es simétrica respecto a $\theta = 90^\circ$ (eje z) ya que,

$$\cos^2(90^\circ - \beta) = \cos^2(90^\circ + \beta)$$

Al término $\cos^2 \theta$ se le suele llamar "factor de despolarización", f , ya que representa la relación entre la intensidad dispersada polarizada en la dirección del eje y, y la polarizada en la dirección del eje z:

$$f = \cos^2 \theta = \frac{I_y}{I_z} = \frac{I_y}{I_z}$$

Todo lo dicho se refiere a una partícula; si consideramos que el gas es perfecto, las partículas serán indepen-

dientes entre sí y, por lo tanto, la intensidad dispersada en una dirección debido a todas las partículas del gas en una unidad de volumen valdrá:

$$I = I' n \quad (74)$$

donde n es el número de partículas por unidad de volumen.

1.2.- Relación de Rayleigh y turbidez.

Nos interesa ahora expresar el fenómeno en términos de magnitudes medibles. Experimentalmente se miden las intensidades luminosas y para la interpretación de las expresiones precedentes hemos de expresar la polarizabilidad en términos de magnitudes macroscópicas. Esta polarizabilidad está relacionada con la constante dieléctrica a frecuencia alta. En efecto, a alta frecuencia los dipolos permanentes ya no siguen el campo eléctrico y, por tanto, la constante dieléctrica es debida enteramente a la polarizabilidad, siendo igual, a su vez, al índice de refracción, \tilde{n} , elevado al cuadrado

$$\epsilon = \tilde{n}^2$$

Se demuestra, además, que

$$\epsilon - 1 = \tilde{n}^2 - 1 = 4\pi n\alpha$$

donde, como antes, n es el número de partículas por unidad de volumen; y

$$\alpha = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{4\pi n} = \frac{\tilde{n} - 1}{2\pi n}$$

ya que, para gases, $\tilde{n} \approx 1$ y $\tilde{n}^2 - 1 = (\tilde{n} - 1) \approx 2(\tilde{n} - 1)$. Por otra parte,

$$n = \rho \frac{N_A}{M}$$

donde ρ es la densidad de la partícula, N_A el número de Avogadro y M el peso molecular.

Con ello, la luz dispersada por unidad de volumen vale:

$$I = \frac{2\pi^2 I_0}{r^2 \lambda^4} \frac{(\tilde{n} - 1)^2}{\rho N_A} M (1 + \cos^2 \theta) \quad (75)$$

para luz natural y,

$$I = \frac{4}{r^2 \lambda^4} \frac{2 I_0}{\rho N_A} \frac{(\tilde{n} - 1)^2}{M} \sin^2 \phi \quad (76)$$

para luz polarizada.

La medida de intensidades nos lleva al conocimiento del peso molecular de la sustancia. De hecho, lo que se mide en realidad es una de las dos magnitudes derivadas siguientes:

a) La "razón de Rayleigh", $R(\theta)$, definida como:

$$R(\theta) = \frac{\text{Intensidad dispersada en la dirección } \theta, \text{ a } r = 1}{\text{Intensidad del rayo incidente}}$$

que se puede expresar como

$$R(\theta) = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{(\bar{n} - 1)^2}{\rho N_A} M(1 + \cos^2 \theta) \quad (77)$$

para la luz natural, y por

$$R(\theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda^4} \frac{(\bar{n} - 1)^2}{\rho N_A} M \sin^2 \phi \quad (78)$$

para la luz polarizada.

Un valor especialmente interesante es $R(90^\circ)$, razón de Rayleigh transversal, para la luz natural

$$R(90^\circ) = \frac{2^2}{\lambda^4} \frac{(\bar{n} - 1)^2}{\rho N_A} M \quad (79)$$

Cualquier otra $R(\theta)$ puede ponerse en función de $R(90^\circ)$ ya que:

$$R(\theta) = R(90^\circ)(1 + \cos^2 \theta) \quad (80)$$

de donde

$$R(90^\circ) = \frac{R(\theta)}{1 + \cos^2 \theta}$$

y por tanto, la magnitud del segundo miembro, que, a veces, se llama razón de Rayleigh "reducida", es independiente del ángulo.

Las razones de Rayleigh son susceptibles de medi-

da experimental directa; aunque su medida es muy difícil de efectuar, ya que $R(90^\circ)$ tiene valores entre 10^{-6} y 10^{-4} y es muy difícil medir la relación de dos intensidades tan diferentes entre sí.

b) La "turbidez" está relacionada con la intensidad dispersada en todas las direcciones. En efecto, si llamamos I_t a la intensidad del rayo primario después de pasar por el sistema, sabemos que habrá habido una disminución en la intensidad, y

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\tau l}$$

donde l es la longitud recorrida por el rayo. Como $I_t \ll I_0$ (debido a que la luz dispersada es muy poca), podemos desarrollar en serie, obteniendo

$$\tau l = \frac{(I_0 - I_t)}{I_0}$$

y de ahí determinamos el valor de la turbidez experimentalmente. El que conozcamos la turbidez o la relación de Rayleigh depende de que midamos una diferencia de intensidades o una razón de estas, respectivamente.

Podemos obtener la turbidez teóricamente sin más que integrar la luz dispersada en todas las direcciones, ya que

$$\tau l I_0 = I_0 - I_t$$

siendo $(I_0 - I_t)$ toda la luz dispersada por el sistema. Supongamos que tenemos un sistema formado por un cubo de 1 cm.^3 de sus-

tancia dispersora, en cuyo caso, 1 valdrá la unidad, y

$$\tau = \int_0^\pi \frac{I}{I_0} 2\pi r^2 \sin\theta \, d\theta \quad (81)$$

donde $2\pi r^2 \sin\theta \, d\theta = dw$ (ángulo sólido). La integración es inmediata a partir de las ecuaciones (73) y (74),

$$\tau = \frac{16}{3} \frac{2\pi^3}{\lambda^4} \frac{(\tilde{n} - 1)^2}{\rho N_A} M \quad (82)$$

o bien,

$$\tau = \frac{16}{3} \pi \frac{R(\theta)}{1 + \cos^2\theta} \quad (83)$$

En realidad, con los aparatos con los que se dispone hoy en día, es más apropiado medir la relación de Rayleigh y no la turbidez, por lo que ésta última va cayendo en desuso, aunque ambas magnitudes son equivalentes, ya que están relacionadas mediante la ecuación (83).

1.3.- Dispersión por líquidos y soluciones.

Hasta ahora hemos considerado la dispersión de luz provocadas por partículas de un gas ideal, independientes entre sí. Para un condensado hay interacciones entre las moléculas y no es correcta la ecuación (74).

Si un medio fuera perfectamente homogéneo ópticamente, no habría ninguna clase de dispersión; pero tales medios

no existen, ya que aunque se trate de un líquido puro hay siempre fluctuaciones de densidad. Si se tratase de una solución, además existirían las fluctuaciones en concentración, como es el caso de las macromoléculas.²⁷

Consideremos, en vez de una molécula de gas ideal, un cierto volumen del sistema que arbitrariamente podemos tomar como la unidad, el cual a su vez descomponemos en una serie de elementos de volumen arbitrarios de manera que cada uno de estos sean mucho menores que la longitud de onda al cubo. Si no hubiera fluctuaciones:

$$(\epsilon_0 - 1)\vec{E} = 4\pi\vec{P}_0$$

como las hay

$$(\epsilon - 1)\vec{E} = 4\pi\vec{P}$$

y,

$$(\epsilon - \epsilon_0)\vec{E} = 4\pi(\vec{P} - \vec{P}_0)$$

$$\vec{P} - \vec{P}_0 = \Delta\vec{P} = \frac{(\vec{E} - \vec{E}_0)\epsilon_0}{4\pi} = \frac{\Delta\epsilon\vec{E}}{4\pi}$$

Todo ocurre como si hubieramos introducido en cada elemento de volumen un dipolo de polarización

$$\vec{\mu} = (\vec{P} - \vec{P}_0) = -\frac{E\Delta\epsilon\tau}{4\pi} \quad (84)$$

Como las fluctuaciones son independientes de un elemento de volumen a otro, la intensidad total será la suma de

cada contribución.

La aplicación del mismo método permite calcular I a partir de μ a través de los mismos pasos que hicimos para el gas; para mayor comodidad y simplicidad calcularemos la intensidad a 90° y I_{90° y $r = 1$ para la luz natural; los factores numéricos son diferentes puesto que en vez de α usamos ϵ y en general

$$\alpha = \frac{\epsilon - 1}{4\pi n}$$

Así, pues

$$I'_{90^\circ} = \frac{\pi^2 E^2}{2\lambda^4} \Delta\epsilon^2 \tau^2$$

$$I_{90^\circ} = \frac{\pi^2 E^2}{2\lambda^4} \sum_{1}^N \Delta\epsilon^2 \tau^2 \quad (85)$$

donde N es el número de elementos de volumen. Evidentemente será $N\tau = 1$, y

$$I_{90^\circ} = \frac{\pi^2 E^2}{2\lambda^4} \frac{\tau}{N} \sum_{1}^N \Delta\epsilon \tau = \frac{\pi^2 E^2}{2\lambda^4} \overline{\Delta\epsilon^2 \tau}$$

Se trata ahora de calcular el valor medio de $\overline{\Delta\epsilon^2}$. Para ello se utiliza la teoría de fluctuaciones y este cálculo se verifica comparando la energía necesaria para producirla con la energía libre del sistema.

Igual que hemos calculado I_{90° , podemos expresar la razón de Rayleigh como,

$$R(90^\circ) = \frac{I_{90^\circ}}{E^2}$$

$$R(90^\circ) = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \overline{\Delta\epsilon^2} \tau \quad (86)$$

En las soluciones hay fluctuaciones de concentración y de densidad:

$$\Delta\epsilon = \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \Delta\rho + \frac{\partial\epsilon}{\partial c} \Delta c \quad (86')$$

$$\overline{\Delta\epsilon^2} = \frac{\partial\epsilon^2}{\partial\rho} \overline{\Delta\rho^2} + \frac{\partial\epsilon^2}{\partial c} \overline{\Delta c^2} \quad (87)$$

ya que el término $\Delta c \Delta\rho = 0$ por ser independientes ambos tipos de fluctuaciones; el primer término representa la dispersión de la luz por el disolvente y el segundo el exceso de dispersión por la solución; ambos son aditivos, y por lo tanto lo que tenemos que medir es la diferencia entre la luz dispersada por la solución y la dispersada por el disolvente puro, cuya diferencia corresponde al segundo término solamente; por ello nos interesa únicamente el cálculo de $(\partial\epsilon/\partial c)^2 \overline{\Delta c^2}$.

El valor de $(\partial\epsilon/\partial c)^2$ vendrá dado por la dependencia de ϵ con la concentración; es fácil demostrar que

$$(\partial\epsilon/\partial c)^2 = 4\bar{n}_0^2 (\partial\bar{n}/\partial c)^2 \quad (88)$$

si se desprecian términos en potencias superiores, muy pequeños.

Por otra parte, las fluctuaciones en concentración, representadas por Δc^2 vienen dadas por la Termodinámica Estadística en función de $(\partial^2 G / \partial c^2)$, a presión y temperatura constantes, o lo que es igual, $(\partial \mu_1 / \partial c)$, donde μ es el potencial químico del disolvente. Pero el potencial químico no es una magnitud muy conveniente desde el punto de vista experimental, resultando preferible obtener un desarrollo del tipo del virial lo que se puede conseguir fácilmente a través, por ejemplo, de la relación que existe entre el potencial químico y la presión osmótica, π :

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{kT}{(\partial^2 G / \partial c^2)} \quad (88)$$

$$(\partial^2 G / \partial c^2) = - \frac{\tau}{V_1} \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right) \quad (89)$$

$$(\partial \mu_1 / \partial c) = - \frac{1}{V_1} (\partial \pi / \partial c) \quad (90)$$

$$\pi = RT \left[\frac{c}{M} + Bc^2 + \dots \right] \quad (91)$$

con lo que se obtiene

$$R(90^\circ) = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right)^2 \frac{\bar{n}_0^2}{N_A} \frac{c}{(1/M) + 2Bc + \dots} \quad (92)$$

donde M es el peso molecular de la sustancia y B el segundo coe

ficiente del virial.

Haciendo que:

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right)^2 \frac{\bar{n}_0^2}{N_A} \quad (94)$$

la ecuación (93) queda, consecuentemente, de la forma:

$$R(90^\circ) = \frac{Kc}{(1/M) + 2Bc + \dots} \quad (93')$$

Si la solución no es muy concentrada, podemos quedarnos únicamente con el segundo coeficiente del virial, y por lo tanto,

$$\frac{Kc}{R(90^\circ)} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (95)$$

y, en consecuencia, una extrapolación de $Kc/R(90^\circ)$ a dilución infinita nos dará el peso molecular, M , figura 7.

Del mismo modo se deducirían fórmulas para otros ángulos, con idénticos resultados, ya que viene cumpliéndose la ecuación (90). Por lo tanto,

$$\frac{Kc}{R(\theta)} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{Kc}{R(90^\circ)} = \frac{1}{M} + 2Bc$$

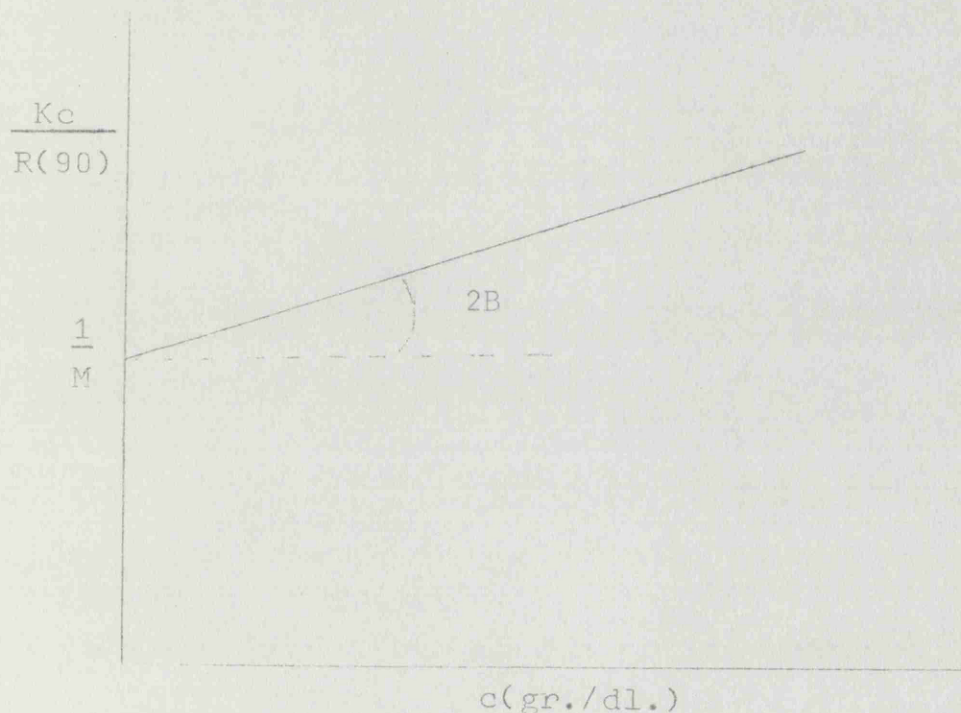


Figura 7.

Podemos deducir inmediatamente la relación con la turbidez, a través de la ecuación (83), y

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (96)$$

siendo

$$H = \frac{32\pi^3 \bar{n}_0^2}{3\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial c} \right)^2 = \frac{16}{3} K\pi \quad (97)$$

La representación gráfica de Hc/τ es, pues, la misma que la de $Kc/R(90^\circ)$.

Como consecuencia de todo ello, si podemos deter-

minar τ o $R(90^\circ)$, o bien $R(\theta)$, en función de c podemos llegar a conocer el peso molecular y el segundo coeficiente del virial.

Observemos que la intensidad dispersada es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda del rayo incidente, es decir, varía mucho con la longitud de onda, por lo que en la práctica, es indispensable emplear luz rigurosamente monocromática y de longitud de onda bien conocida. Para obtener valores grandes de $R(\theta)$ debemos emplear longitudes de onda pequeñas; podría pensarse en el ultravioleta pero esto no es posible, pues la mayoría de las sustancias (incluidos los disolventes) absorben fuertemente en estas longitudes de onda. Por ello, se usa la luz visible, generalmente la raya verde (5461 Å) o la violeta (4360 Å) del mercurio.

Es importante hacer notar que, según este tratamiento, la intensidad luminosa es simétrica alrededor de 90° ; por esta razón, no tiene mucho interés medir la función del ángulo, ya que

$$\frac{R(\theta)}{1 + \cos^2 \theta} = R(90^\circ) \quad (98)$$

Para altos polímeros, sin embargo, este tratamiento no vale ya que tenemos supuesto que las partículas eran mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, cosa que no es, evidentemente, cierta y, por lo tanto, ya no presentan dispersión de Rayleigh.

2.- Dispersión de Debye.

En los tratamientos anteriores hemos estudiado la

dispersión producida por una fuente puntual²⁸, de dimensiones menores que la longitud de onda. Las macromoléculas, sin embargo, tienen dimensiones mayores y no pueden considerarse como puntuales, excepto para grados de polimerización muy pequeños (≈ 200).

Sea un rayo incidente sobre la macromolécula, siendo esta de un tamaño del orden de θ . Cada punto de la macromolécula dispersará luz; consideremos la luz dispersada por dos puntos cualquiera, A y B, en la dirección arbitraria 1 (hacia delante); la diferencia de camino óptico entre el rayo procedente de

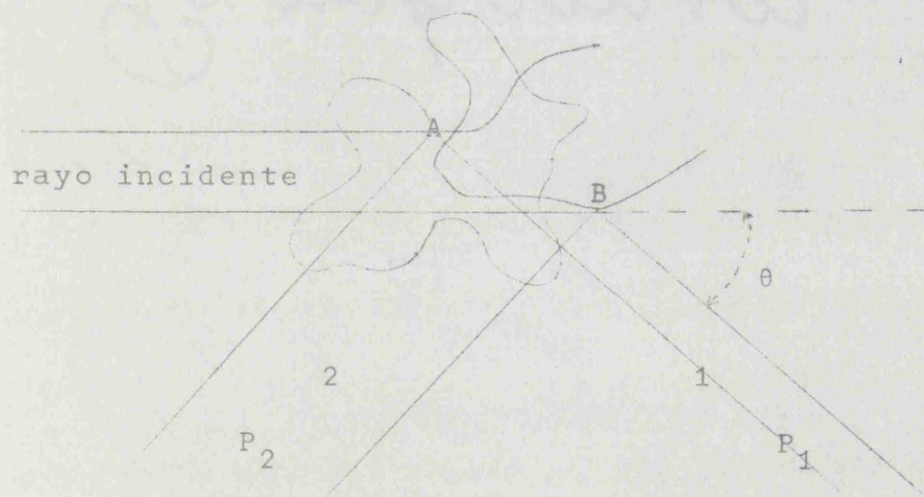
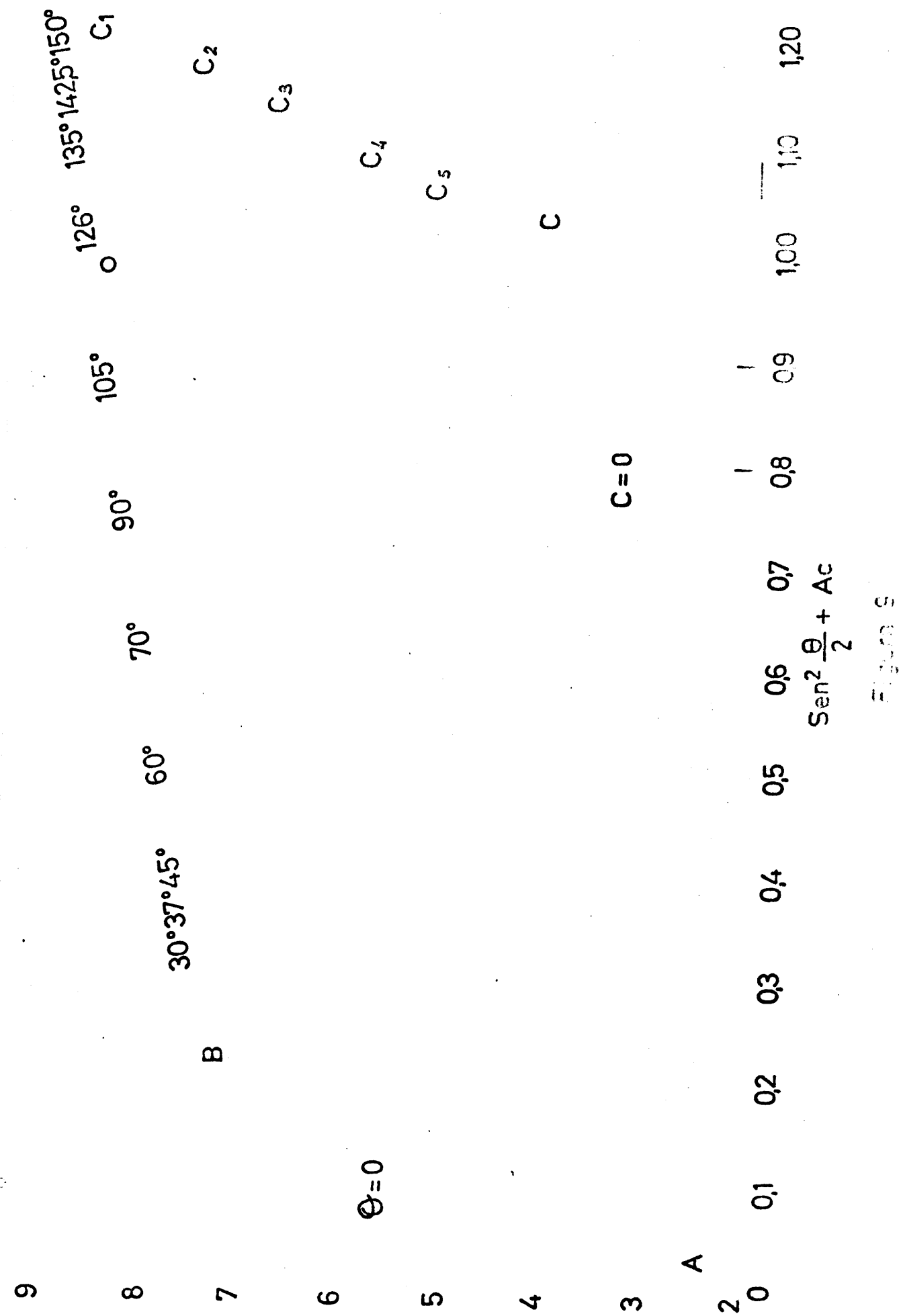


Figura 8.

A y el procedente de B no es cero, sino P_1 y, por lo tanto, habrá interferencia y la intensidad en la dirección 1 será menor que la de Rayleigh²⁹. En otra dirección, 2 (hacia atrás), ocurrirá lo mismo, sólo que las interferencias serán mayores, ya que P_2 , diferencia de camino óptico, es mayor. Se ve fácilmente que la disminución de intensidad por interferencias depende del ángulo: es cero y, por lo tanto, no hay dispersión de Rayleigh, para $\theta = 0^\circ$ (dirección del rayo incidente) y va creciendo hasta $\theta = 180^\circ$, que es máxima.

Este tipo de "scattering" fue primeramente investi



gado por P. Debye³⁰ y, por esto, lleva su nombre. Lo importante es que ahora la dependencia angular de la intensidad (debido a las interferencias) es función de la forma de la macromolécula, como se vé fácilmente y, por lo tanto, nos da un método para estudiarla.

Por otra parte, para obtener el peso molecular hay que hacer una de las dos cosas siguientes: o medimos a $\theta=0^\circ$ (dispersión de Rayleigh), lo que es imposible experimentalmente por la gran intensidad relativa del rayo incidente, o modificamos las fórmulas anteriores, que es lo que vamos a hacer.

2.1.- Factor de dispersión.

Antes de nada nos conviene definir la "relación de Rayleigh reducida", $r(\theta)$,

$$r(\theta) = \frac{R(\theta)}{1 + \cos^2 \theta} \quad (99)$$

que, para el caso de dispersión de Rayleigh vale $r(\theta) = R(90^\circ)$ como ya sabemos. Para la dispersión de Debye, $r(\theta) \neq R(90^\circ) = f(\theta)$. Debye ha demostrado³¹ que el mejor modo de tratar el problema consiste en definir el llamado "factor de dispersión", $P(\theta)$, función del ángulo, que vale:

$$P(\theta) = \frac{r(\theta)}{r(0)} \quad (100)$$

Evidentemente, para $\theta = 0^\circ$, $P(\theta) = 1$, y va disminuyendo hasta el valor $P(180^\circ) = 0$. Para dispersión de Rayleigh, $P(\theta) = 1$ pa

ra cualquier ángulo.

Este factor puede calcularse teóricamente, en principio, sabiendo la forma de la macromolécula; con ello, podremos averiguar la forma de la macromolécula midiendo $R(\theta)$ comparándola con la correspondiente a la dispersión de Rayleigh y calculando $P(\theta)$, comparando, después, el $P(\theta)$ así calculado con el experimental, probando diversos $P(\theta)$ calculados suponiendo varias formas, hasta encontrar el que coincide con el experimental. El factor $P(\theta)$ está relacionado con la forma y tamaño de la macromolécula y con las magnitudes características de ésta (longitud extremo a extremo, etc.).

32,33 Para la cadena gaussiana, el cálculo estadístico nos da:

$$P(\theta) = \frac{2}{u^2} |e^{-u} - (1 - u)| \quad (101)$$

donde

$$u = \frac{2}{3} \left(\frac{L}{\lambda'} \right)^2 \left(2\pi \sin \frac{\theta}{2} \right)^2$$

siendo L la distancia extremo a extremo cuadrática media,

$$L \equiv (\langle \bar{L}^2 \rangle)^{1/2}$$

y,

$$\lambda' = \lambda / \bar{n}$$

Para valores pequeños de u podemos expandir la exponencial y

$$P(\theta) = 1 - \left(\frac{u}{3}\right) \quad (102)$$

o, también,

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \left(\frac{u}{3}\right) \quad (103)$$

de donde se deduce que $P(\theta)$ tiende a la unidad cuando u tiende a cero, es decir, cuando (L/λ') tiende a cero (partícula puntual), o, lo que es lo mismo, cuando $\theta \rightarrow 0$.

Trataremos ahora de introducir el factor $P(\theta)$ en las fórmulas. Evidentemente, las interferencias no pueden depender de la concentración; para una solución diluida ideal (extrapolada a concentración nula) debe ocurrir, además, que, puesto que la dispersión a $\theta = 0^\circ$ es del tipo de Rayleigh,

$$\left| \frac{Kc}{r(\theta)} \right|_0 = \frac{1}{M} \quad (104)$$

de acuerdo con la ecuación (100) se cumple:

$$\left| \frac{Kc}{r(\theta)} \right|_0 = \frac{1}{MP(\theta)} \quad (105)$$

Es fácil demostrar que para concentraciones finitas, se cumple:

$$\frac{Kc}{r(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2Bc + \dots \quad (106)$$

2.2.- Diagrama de Zimm: promedios del peso molecular, magnitudes termodinámicas y dimensiones medias de la macromolécula.

En la expresión (106) se ve claramente que para poder determinar el peso molecular hace falta conocer $P(\theta)$ (mediante cálculo) o bien extrapolar a $\theta \rightarrow 0$, en cuyo caso $P(\theta)$ tiende a la unidad; esto último es lo que se hace, puesto que así podemos determinar el peso molecular de modo absoluto, sin hacer ninguna hipótesis respecto a la forma de la macromolécula. Hay que tener en cuenta, por otra parte, que según la ecuación (106) se trata de una doble extrapolación a $\theta \rightarrow 0$ y a $c \rightarrow 0$. El método práctico para hacerlo es el de Zimm.¹⁴

De acuerdo con la ecuación (106) junto con la expresión (103) se obtiene

$$\frac{Kc}{r(\theta)} = \frac{1}{M} + \left| \frac{8\pi^2}{9} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{M} \right| \sin^2 \frac{\theta}{2} + 2Bc \quad (107)$$

El segundo miembro se reduce a $(1/M)$ para $\theta \rightarrow 0$ y $c \rightarrow 0$. Zimm propuso hacer una doble extrapolación representando el término $Kc/r(\theta)$ en función de $\sin^2(\theta/2)$ y de c . Para llevar a cabo dicha extrapolación en una sola gráfica, propuso representar dicho término en función de $\sin^2(\theta/2) + Ac$, en donde A es una constante arbitraria para modificar la escala, de modo que los puntos salgan más separados (A suele tomar valores comprendidos entre 100 y 1000), figura 9.

Cada juego de puntos correspondientes a una concentración fija se extrapola a ángulo cero a lo largo de las líneas verticales para dar la línea AB, que corresponde a $\theta = 0$.

A lo largo de AB, de acuerdo con la ecuación (107), se cumple que

$$\left| \frac{Kc}{r(\theta)} \right|_{\theta=0} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (108)$$

Por otra parte, podemos extrapolar a ángulo constante a concentración nula, a lo largo de las líneas horizontales, obteniéndose la línea AC, que corresponde a $c = 0$. A lo largo de AC, teniendo en cuenta la ecuación (107), se cumple:

$$\left| \frac{Kc}{r(\theta)} \right|_{c=0} = \frac{1}{M} + \frac{8\pi^2}{9} \left(\frac{L}{\chi'} \right) \frac{1}{M} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (109)$$

Como vemos, ambas líneas coinciden en A, y esta ordenada vale precisamente $(1/M)$, con lo que el valor del peso molecular es independiente de cualquier suposición respecto de la forma de la macromolécula. La construcción del enrejado o diagrama de Zimm, y el hecho de que ambas líneas coincidan en A, ayuda mucho a la extrapolación.

La línea AB (a $\theta = 0$), es decir, la ecuación (108) nos permite averiguar el segundo coeficiente del virial, B, que es una de las valiosas informaciones que nos suministra el método.

Además, la línea AC (a $c = 0$), de acuerdo con la ecuación (109), nos permite averiguar L, distancia extremo a extremo, y magnitudes relacionadas con ella, como son el radio de giro, etc. Naturalmente, de las ecuaciones (101) y (109) podemos calcular $(1/P(\theta))$ en función del ángulo, lo que nos da la información sobre la forma de la macromolécula.

Como vemos, este método es de gran utilidad e importancia.

Trataremos ahora de averiguar que tipo de promedio en peso molecular se obtiene con este método. Cuando hay polidispersidad, cada especie contribuirá a la "relación de Rayleigh reducida" de acuerdo con su peso molecular:

$$r(\theta)_{c=0} = \sum_i^N r_i$$

donde r_i es el correspondiente término. De acuerdo con la ecuación (105):

$$\left| r(\theta) \right|_{\substack{\theta=0 \\ c=0}} = K \sum_i^N c_i M_i = Kc \bar{M}_w$$

ya que, de esta forma,

$$\bar{M}_w = \sum_i^N (c_i/c) M_i = \sum_i^N w_i M_i$$

y, como ya sabemos, esta es la definición de peso molecular promedio en peso; este es precisamente el promedio obtenido por el método de dispersión de luz a partir de la ordenada en el origen, A, del gráfico de Zimm.

Por otra parte, es interesante ver cual es el efecto de la polidispersidad sobre $P(\theta)$. Para valores bajos de u (es decir, del ángulo), $P(\theta)$ tiende a la unidad con independencia de la polidispersidad y, por lo tanto, su influencia sobre la ordenada en el origen del gráfico de Zimm, que acabamos de considerar, es nula. En cambio, en el caso en que $P(\theta)$ sea distinto de la unidad, se cumple la ecuación:

$$\left| \frac{Kc}{r(\theta)} \right|_{c=0} = \frac{1}{2\bar{M}_n} \left\{ 1 + \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \langle \bar{s}^2 \rangle_n + \dots \right\} \quad (117)$$

donde $\langle \bar{s}^2 \rangle_n$ es el promedio en número del radio de giro cuadrático, otra magnitud interesante de configuración molecular, relacionada con la distancia extremo a extremo. Vemos, además, que

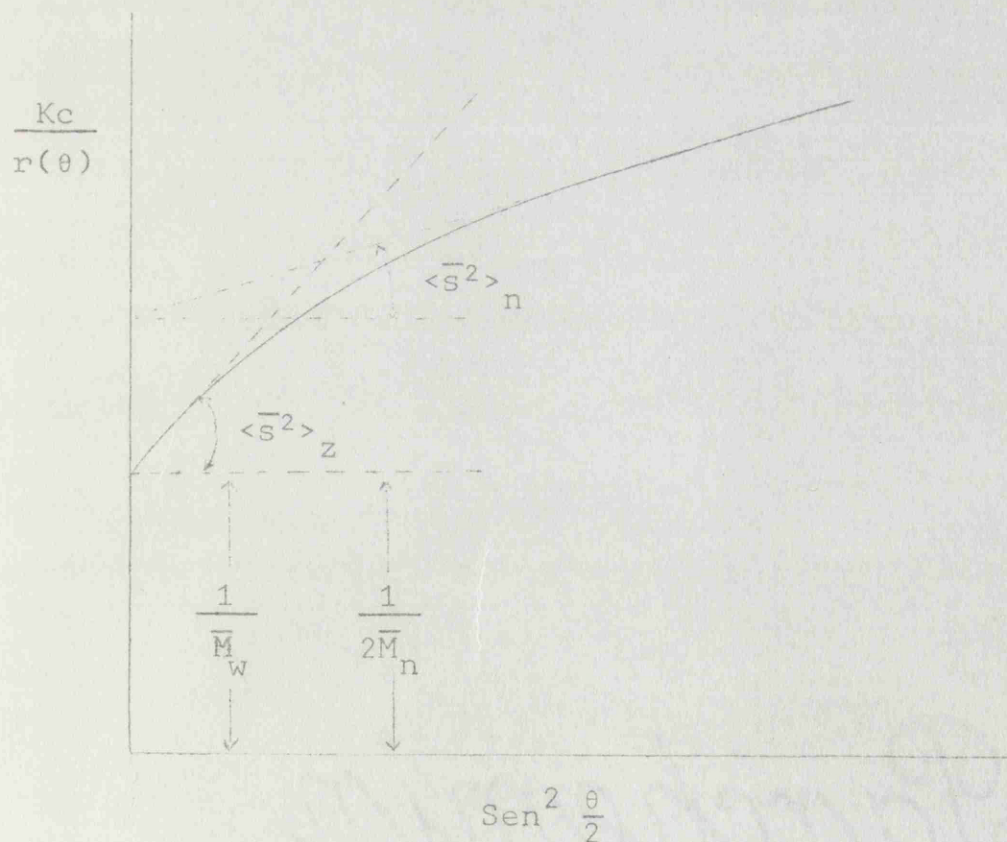


Figura 10.

podemos obtener el promedio en número, lo que de nuevo indica la gran versatilidad de esta técnica.³⁵

Para $\theta \rightarrow 0$, se cumple que,

$$\left| \frac{Kc}{r(\theta)} \right|_{c=0} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left\{ 1 + \left(\frac{4\pi}{\lambda'} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \langle s^2 \rangle + \dots \right\} \quad (111)$$

Podemos representar $\{Kc/r(\theta)\}_{c=0}$, es decir, la línea AC (verticales de la figura 9) en función de $\sin^2(\theta/2)$, figura 10, y observamos que de la pendiente inicial obtenemos $\langle \bar{s}^2 \rangle_z$ (que es el promedio z), y de su ordenada en el origen, $(1/\bar{M}_w)$; además, de la pendiente límite a ángulos altos obtenemos el término $\langle \bar{s}^2 \rangle_n$ y de la ordenada en el origen extrapolada podemos obtener $(1/2\bar{M}_n)$. De ahí se deduce que las líneas AC, en general, no serán rectas, sino curvas.

No siempre es posible obtener toda esta información, pues el que u tienda a cero o al límite superior depende del tamaño (y, por lo tanto, del peso molecular) de la macromolécula, así como de la longitud de onda y del ángulo θ ; éste está restringido por razones prácticas a valores comprendidos entre 30° y 150° . Por ello a veces nos encontraremos en la asíntota baja y otras veces en la alta, en cuyo caso el diagrama es lineal. A veces, podremos observar la curvatura. Para la distribución más probable se cumple que $\bar{M}_w = 2\bar{M}_n$, por lo que ambas asíntotas deben coincidir y el diagrama será siempre recto.

METODO EXPERIMENTAL

METODO EXPERIMENTAL

a) Obtención y caracterización de los polímeros.

Todos los polímeros utilizados en este trabajo se han obtenido por vía aniónica³⁶. Este procedimiento permite la obtención de muestras de polimetacrilato de metilo con una distribución estrecha de pesos moleculares^{37,38,39} y además con configuración estérica regulable^{40,41,42}. La polimerización aniónica tiene lugar por intermedio de aniones (carbaniones) y se efectúa de manera muy rápida, casi instantánea y sólo cuando el monómero tiene mayor afinidad electrónica que el iniciador, es decir, cuando el iniciador está situado por encima del monómero en la Serie Electroquímica.⁴³ En nuestro caso hemos utilizado como iniciadores los productos resultantes de la reacción de hidrocarburos aromáticos con metales alcalinos que se disocian fuertemente en disolventes parcialmente polares.

Dada la gran reactividad de los productos empleados hay que trabajar en condiciones extremas, tales como:

- a) Utilizar temperaturas bajas, del orden de $-70,0^{\circ}\text{C}$, ya que de esta manera se impiden los procesos secundarios de transferencias, que modificarían la distribución de la muestra obtenida.
- b) Una limpieza exhaustiva de la vasija de reacción y una purificación alta de los productos químicos empleados, con lo cual impedimos las reacciones de terminación de las cadenas formadas.

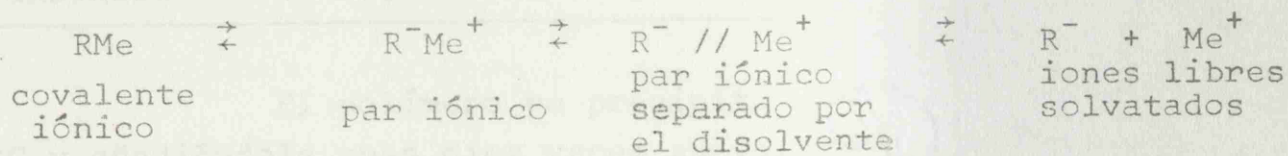
- c) Una homogenización perfecta del monómero en el seno de la disolución de disolvente e iniciador mediante una agitación muy buena y adicionando el monómero de manera gradual.

Cuando se observan estas condiciones la muestra obtenida tiene una distribución de pesos moleculares estrecha y cuyo peso molecular vale:

$$M_{nk} = \frac{\text{gramos de monómero}}{\frac{1}{2}(\text{moles de iniciador})} = \frac{|M|_{\text{inicial}}}{\frac{1}{2}|I|_{\text{inicial}}} M_0$$

La reacción se efectuó en un aparato descrito en la bibliografía⁴⁴. Todo se debe llevar a cabo en una línea de alto vacío y la transferencia de sustancias debe hacerse mediante ampollitas de vidrio soldadas a la llama, que se rompen luego, mediante imanes, desde el exterior.

La polimerización aniónica da lugar a productos de diversa naturaleza estereoregular. Esta depende del monómero, del disolvente y del contraión, principalmente, y muy poco de la temperatura. Para un monómero dado la mayor influencia es debida al disolvente. Esta influencia estriba principalmente en que la cadena en crecimiento (anión) y el contraión pueden existir en varios estados según su mayor o menor grado de disociación:



I

II

III

IV

El desplazamiento a la derecha de estos equilibrios estará favorecido por disolventes solvatantes, tales como el tetra hidrofurano, 1,2-dimetóxietano, furano, etc., ya que los iones son más estables cuando se solvatan. En cambio, en disolventes no solvatantes como los hidrocarburos, se favorecen las formas I y II. Por lo tanto, la influencia del disolvente se reduce a la posición del catión: a si éste se encuentra incorporado a la cadena o por el contrario si se encuentra relativamente lejos del extremo de la misma, separado de las moléculas de solvatación.

Es un hecho experimental que los disolventes solvatantes dan productos predominantemente sindiotácticos, mientras que los hidrocarburos los dan isotácticos.

En la Tabla I insertamos la relación de disolventes e iniciadores empleados para la obtención de cada uno de los polímeros.

TABLA I

Procedimiento de obtención	Temperatura de reacción	$ I $ moles/litro	Distribución	\bar{M}_w
aniónica	-70,0°C	$1,01 \cdot 10^{-4}$	~ 1,03	103000
aniónica	-70,0°C	$0,97 \cdot 10^{-4}$	~ 1,03	117000
aniónica	-70,0°C	$0,85 \cdot 10^{-4}$	~ 1,02	216000
aniónica	-70,0°C	$0,77 \cdot 10^{-4}$	~ 1,01	282000
aniónica	-70,0°C	$0,63 \cdot 10^{-4}$	~ 1,03	324000
aniónica	-70,0°C	$0,22 \cdot 10^{-4}$	~ 1,02	858000

El polímero se precipita enfriando la solución a 0°C y añadiéndole unas diez veces su volumen de una mezcla de metanol-agua al 50%. El precipitado de polímero se filtra y se lava repetidamente con metanol puro con objeto de arrastrar las im-

purezas. Posteriormente el polímero obtenido se disuelve en benceno y se filtra a través de placas de vidrio sinterizado del número 3, y se procede a su liofilización, teniendo la precaución de evitar su posterior contaminación con polvo atmosférico a causa de la electricidad estática que adquiere el polímero. Para evitar esto hemos usado una fuente de estroncio que suministra una radiación ionizante.

La liofilización^{45, 46} se realizó utilizando una línea de alto vacío. Este proceso requiere que la extracción del disolvente sea rápida. Para ello hemos utilizado una bomba rotatoria de vacío con una capacidad de bombeo de 7 m³/hora. Mediante este método la solución bencénica se congela a 0°C, introduciéndola en hielo picado con sal, se colocan en la línea de alto vacío y se procede a la extracción del disolvente. El propio calor de vaporización del benceno impide la fusión de las disoluciones sin necesidad de ulterior refrigeración de las mismas. El empleo de esta técnica nos suministra el polímero en forma esponjosa, la cual facilita su posterior manipulación a la hora de preparar las disoluciones. Normalmente se tarde en este proceso de ocho a diez horas y se conoce con certeza que se ha eliminado todo el benceno cuando el tubo esmerilado que contenía la disolución da, diferentes tiempos, pesada constante.

b) Descripción del aparato.

El aparato de medida es un "fotogoniodifusómetro" manufacturado por la Sociedad Francesa de Instrumentos de Control y de Análisis (F.I.C.A.), sobre el diseño de Wippler y Scheibling²⁷, y constan de los siguientes elementos, figura 11:

1.- Bloque de la fuente luminosa, constituido por una lámpara de vapor de mercurio de alta presión Phillips SP 500 W, refrigerada con agua, y operando a 850 voltios, así como de un prisma de reflexión total P_1 y de un condensador L_1 .

2.- Bloque del rayo difundido, que proporciona un haz de luz paralelo y está constituido por dos rendijas F_1 y F_2 , y sus elementos auxiliares: filtro (2) para absorber el calor generado por la radiación infrarroja proveniente de la lámpara de mercurio, evitando así un sobrecalentamiento del circuito, polarizador (3) y un elemento difusor (4) que ilumina el fotomultiplicador de referencia (5). Gracias a este fotomultiplicador, fluctuaciones de tensión de $\pm 10\%$ no afectan la estabilidad de las medidas en más de $\pm 1\%$. La rendija F_2 es regulable y, con su auxilio, se controla la intensidad del flujo luminoso. El polarizador (3) está montado en un cilindro giratorio y éste tiene tres posiciones:

- a) Posición de luz natural (NA)
- b) Posición de luz polarizada verticalmente (VE), y
- c) Posición de luz polarizada horizontalmente (HO).

SECRET



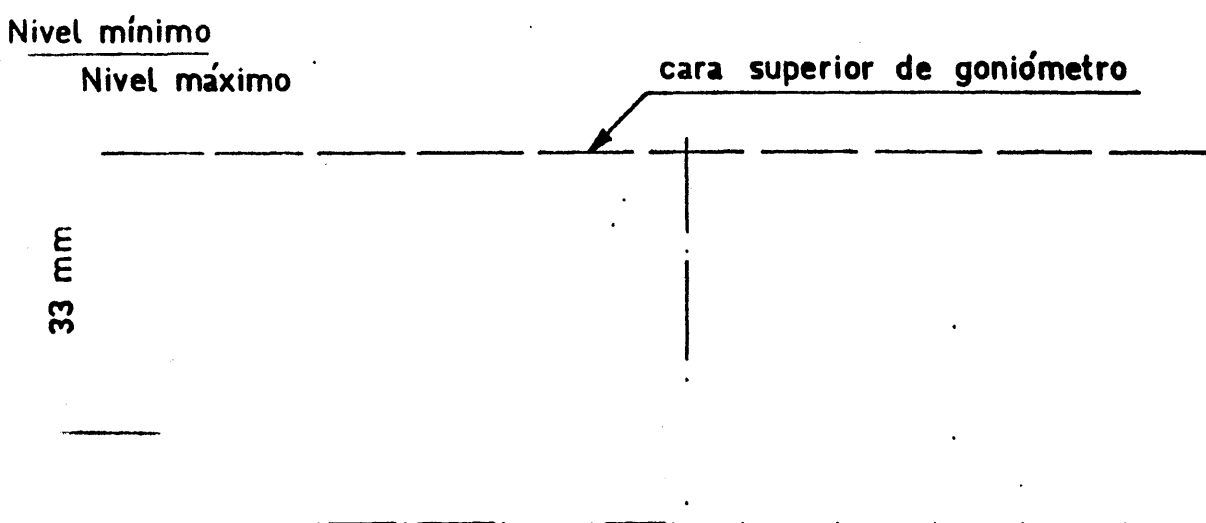
Figura 11

El rayo de luz incidente se polariza vertical y horizontalmente mediante polarizadores tipo "polaroid".

3.- Cubeta de índice, figura 12, que está llena de un líquido de índice de refracción adecuado, en nuestro caso hemos empleado benceno, cuyo índice de refracción, a 25,0°C, es de $1,49790^{46}$, en la que se coloca la célula de medida. Esto se hace con el fin de eliminar, casi totalmente, las interferencias debidas a las reflexiones y refracciones sobre la superficie de la célula de medida. La cubeta (7) tiene una "trampa de luz", A_1 , que absorbe el rayo de luz que procede de la rendija F_1 , tras pasar por la lente L_2 , de tal forma que la imagen a la salida de la célula de medida sea de verdadera magnitud. Asimismo, hay dos ventanas: una para el rayo incidente y otra para la observación visual de la célula de medida con el fin de comprobar si el disolvente y las disoluciones están exentas de polvo. Para ello se coloca la cubeta de índice entre los ángulos 30°-40° ó entre 135°-150°, empleando además, la luz natural.

4.- Goniómetro, en forma de bandeja giratoria, cuyo giro se controla mediante un micromotor de doble sentido de rotación, un embrague magnético (para controlar los ángulos fijos de medida) y un botón pulsador, así como un mando para giros a ángulos libres, de control manual. Los ángulos fijos han sido establecidos de forma tal que la intensidad de luz dispersada por el benceno puro, que es normalmente el líquido que llena la cubeta de índice, se pueda medir con la máxima precisión. Son los siguientes: 30°, 37°30', 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 142°30' y 150°. El error en los ángulos de observación es función de $P(\theta)$ y puede considerarse, para una molécula pequeña que disperse la luz simétricamente, del orden del 1% en el caso del control automático.

5.- Bloque del rayo dispersado, que es solidario



CUBETA DE TERMOSTATIZACION

Figura 12

mecánicamente del goniómetro y análogo ópticamente al del rayo incidente. Sus elementos principales son dos rendijas, F_3 y F_4 ; F_3 está colocada muy cerca de la pared de la célula de medida de tal forma que define las dimensiones del rayo dispersado (2m.m. x 10mm.). Eliminadas las reflexiones ópticas parásitas mediante A_1 , otro vidrio óptico, A_2 , actúa como fondo negro del rayo dispersado. Después de atravesar la célula de medida, C_1 , el rayo dispersado sufre una reflexión total en el prisma P_2 , pasa por la rendija F_4 y sufre una reflexión en P_3 . Finalmente, incide sobre un fotomultiplicador (9), RCA 1P21, que amplifica la señal recibida.

La seguridad de la determinación de la intensidad luminosa está limitada por la corriente oscura del fotomultiplicador y a sus fluctuaciones. La corriente oscura se origina por la emisión térmica de los electrones. La corriente anódica del fotomultiplicador puede medirse directamente con un galvanómetro sensible, sin embargo, en nuestro caso se amplifica previamente.

Un obturador manual (8) impide el paso del rayo luminoso al fototubo cuando no deseamos efectuar medidas sobre el galvanómetro.

La pureza de la atmósfera del laboratorio es un factor no despreciable para la buena marcha del aparato. En efecto, si se trabaja con una atmósfera con polvo se corre el riesgo de contaminar los disolventes, disoluciones y células de medida. Además, este polvo se depositará sobre las superficies ópticas y al cabo de un cierto tiempo el aparato aumentará su disimetría progresivamente, que afectará de manera muy acusada los resultados experimentales obtenidos.

c) Purificación de los disolventes.

Para la determinación de las magnitudes moleculares, mediante el empleo de la técnica de dispersión de luz, es necesario que todos los productos empleados tengan una pureza extrema, ya que, según hemos visto, pequeñas impurezas en los disolventes falsean los datos obtenidos, sobre todo cuando se trabaja a temperatura θ o próximas a ésta.

Los disolventes, que hemos purificado de manera extrema, son los siguientes: acetona, 2-heptanona, cloroformo, acetato de etilo, acetato de butilo, benceno, cloruro de butilo, nitrometano, acetonitrilo y metil-etil-cetona.

A continuación enumeramos, para cada caso, el procedimiento seguido para la purificación de los disolventes.

Acetona (Fluka puriss); para su purificación hemos empleado el método de Werner. La principal impureza es el agua, que normalmente esta en proporción del 1%; suele tener, además, otras impurezas de tipo orgánico, pero no en proporción mayor al 0,1%. Estos valores son referidos a productos ya purificados, que es nuestro caso, y que no requieren mayor pureza para los tratamientos químicos normales.

Para eliminar las impurezas de tipo orgánico se añaden cuatro gramos de nitrato de plata sólido disueltos en 30 ml. de agua destilada a un litro de acetona y a continuación 30 ml. de sosa 1M, se agita la solución durante diez minutos, se filtra y se seca agregándole a continuación sulfato cálcico anhidro y se destila a presión reducida. P.E. = 56,11°C.

2-butanona (Fluka puriss). Los métodos empleados para su purificación suelen ser, en general, parecidos a los usados en el caso de la acetona. Los restos de aldehído se eliminaron mediante reflujo con permanganato potásico y óxido cálcico y posterior destilación a vacío. P.E. = 79,60°C.

Acetato de butilo (Merck para análisis), se le somete a reflujo agregándole pequeñas porciones de permanganato potásico hasta color persistente, a continuación se elimina el agua con sulfato cálcico anhidro, se filtra y redestila en una columna. P.E. = 126,10°C.

Cloruro de n-butilo (Fluka puriss), se trata primero con ácido sulfúrico concentrado y se lava sucesivamente, con agua, solución de bicarbonato o carbonato sódico y finalmente con más agua destilada. Se seca con cloruro cálcico o sulfato magnésico, se decanta y destila en una columna de vacío. Su P.E. = 78,50°C.

Acetato de etilo (Merck para análisis). Las impurezas más corrientes son agua, etanol y ácido acético. Se eliminan lavando con una solución de carbonato sódico al 5% y a continuación se trata con carbonato potásico. En el caso de que todavía queden trazas detectables de agua, estas se eliminan con P_2O_5 . A continuación se redestila, eliminando, cada vez, las cabezas y las colas del destilado. P.E. = 77,15°C.

Benceno (Riedel de Haen para cromatografía), puede contener tiofeno y otros compuestos de azufre que tienen, aproximadamente el mismo punto de ebullición. Es necesario, por tanto, separarlos por métodos químicos. Para ello se agita perfectamente el benceno con ácido sulfúrico concentrado, empleando preferentemente un agitador magnético. Al cabo de día y medio,

se decanta, se enjuaga con agua y se agita con mercurio. Si no se forma un depósito negro sobre el mercurio, esto nos indica que hemos eliminado todos los compuestos de azúfre que contenía originalmente el benceno. A continuación se seca y purifica por destilación. P.E. = 80,07°C.

Acetonitrilo (Fluka puriss). Las principales impurezas suelen ser la acetamida, el acetato amónico, el amoníaco y, como siempre, el agua. Para eliminar el ácido acético hemos seguido el método de Kolthoff, Bruckenstein y Chantooni⁵⁰, que consiste en tratar un litro de acetonitrilo con 100 gramos de alúmina recientemente preparada durante 24 horas, al menos. Al cabo de este tiempo se filtra y se vuelve a añadir alúmina activa y finalmente se introduce, después de decantada, en frascos que contengan cloruro cálcico anhidro. Al cabo de dos o tres días se destila a vacío en una columna de relleno, después de haberle agregado P_2O_5 , y aprovechando únicamente la fracción del medio. P.E. = 81,60°C.

2-heptanona (Fluka puriss), se lava primero con bicarbonato sódico hasta que la solución quede neutra y a continuación se le agrega cloruro sódico. Finalmente se seca con sulfato magnésico y se destila en corriente inerte para evitar su oxidación. P.E. = 151,45°C.

Cloroformo (Merck para análisis). Debido a la existencia de etanol, como estabilizador, en el cloroformo usado hay que proceder a su eliminación. Para ello hemos seguido el método de Gross y Saylor¹⁸, que consiste en lavar repetidamente el cloroformo con hidróxido sódico, y seguidamente con agua destilada unas tres o cuatro veces; posteriormente se agita fuertemente con ácido sulfúrico concentrado varias veces y a continuación se vuelve a tratar con agua destilada, mercurio y

otra vez con agua destilada. Se deja durante una noche el cloroformo así tratado, con cloruro sódico o cálcico, y posteriormente le añadimos hidruro cálcico. Antes de su uso se destila, a vacío, en una columna de 30 pisos, y se procede a hacerle un espectro de resonancia magnética nuclear. La ausencia de grupos $-OH$ y $-CH_3$ significa que su pureza es buena. P.E. = $61,20^{\circ}C$.

Nitrometano (Fluka puriss). Las impurezas más corrientes suelen ser aldehidos, agua y pequeñas cantidades de alcohol. Algunas de estas se eliminan agregándole al nitrometano cloruro cálcico y destilándolo a presión reducida, quedándonos únicamente con la parte central y agregándole a continuación sulfato cálcico para eliminar los restos de agua que pueda tener el destilado. En este caso no es conveniente utilizar como agente desecante pentóxido de fósforo. El nitrometano así tratado se mantiene durante varios días en frascos topacio, al cabo de los cuales se vuelve a destilar, eliminando las cabezas y las colas. P.E. = $101,3^{\circ}C$.

d) Clarificación de las disoluciones.

Si existen en las soluciones y en los disolventes partículas de polvo o cualquier otro tipo de impurezas que puedan dispersar luz, los resultados experimentales que se obtienen vendrán afectados de considerable error. Entonces, el principal problema que se nos presentó fue poner a punto una técnica que nos permitiera una total eliminación de estas impurezas.

Para ello, en el caso de los disolventes se elimina el polvo, primero mediante una destilación lenta. El efectuar la destilación de manera lenta es de importancia capital, ya que en caso contrario las posibles partículas sólidas que existan en la disolución pueden ser arrastradas.

Si a pesar de este tratamiento, quedasen todavía algunas partículas, se sometería el disolvente a filtración. La filtración se efectúa haciendo pasar el líquido, sucesivamente, a través de placas de vidrio Pyrex sinterizado de los números 3, 4 y 5, en ese orden, respectivamente, y comprobando después de cada filtración, mediante la rendija de observación que existe en la cubeta de índice del fotogoniodifusómetro, si se ha eliminado o no todas las partículas sólidas.

Para que la filtración vaya de manera rápida se suele aplicar una sobrepresión al líquido. En nuestro caso hemos empleado nitrógeno puro, que a su vez filtrábamos previamente, haciéndolo pasar a través de una placa de vidrio sinterizado del número 4. La razón de su uso radica en el hecho de que este

gas no altera ni química ni físicamente las disoluciones y los disolventes puros, como en el caso del oxígeno, que degrada el polímero variando la distribución de pesos moleculares, entre otras cosas.

Hemos observado que los disolventes orgánicos no polares eran fácilmente purificables con este método, mientras que los polares, como la acetona, ofrecían más dificultad.¹⁹

En el caso de las disoluciones, no podemos emplear la destilación lenta. Entonces lo que hacemos es recurrir a la filtración escalonada. El primer paso es filtrar con el filtro de placa No. 3, con el objeto de eliminar primero las partículas mayores, a continuación lo hacemos con el No. 4 y comprobamos la eliminación de todas las impurezas. En caso negativo se hace uso de la No. 5 hasta la total clarificación de las soluciones. El usar directamente la placa filtrante de poro menor sería más cómodo y rápido pero esto tiene el inconveniente de su pronto deterioro.

Una vez empleadas las placas, se procede a su inmediata limpieza, con el fin de evitar la formación de películas finísimas de polímero sobre la superficie del vidrio sinterizado las contamine y, lo que es peor, las inutilize. Para ello proyectamos sobre la superficie de los aparatos un chorro de vapor de acetona purificado, que elimina los vestigios de polímero que puedan existir en la superficie.

e) Determinación de las concentraciones.

Según la cantidad de producto de que se disponga se puede utilizar dos métodos:

i) Si se dispone de una cantidad grande de polímero se preparan separadamente dos disoluciones de 100 ml., cada una, de concentraciones C_M y $(3/4)C_M$, respectivamente. Una vez comprobado que ha habido disolución total (en algunos casos hay que esperar hasta 48 horas para lograrlo) a partir de las dos concentraciones anteriores se preparan otras tres de la siguiente manera: en tres erlenmeyers de 100 ml. cada uno, se introducen con una pipeta previamente calibrada, en el primero 40 ml. de disolvente y 40 ml. de la disolución de concentración C_M . En el segundo erlenmeyer se agregan 25 ml. de disolvente y 25 ml. de la disolución preparada anteriormente y, finalmente, en el tercero se añaden 25 ml. de disolvente y 25 ml. de disolución de concentración $(3/4)C_M$.

Operando de esta forma obtenemos cinco concentraciones con las relaciones siguientes: C_M , $(3/4)C_M$, $(1/2)C_M$, $(3/8)C_M$ y $(1/4)C_M$.

ii) Cuando se dispone de una cantidad reducida de sustancia, entonces es preferible recurrir a una única solución madre de 100 ml. de concentración C_M . Para ello operamos de la siguiente manera: se toman tres erlenmeyers de 100 ml. y se introducen en cada uno de ellos 20 ml. de disolvente. Una vez hecho esto, se agregan, en el primero y segundo erlenmeyer, 40 ml. y 20 ml., respectivamente, de solución madre y en el tercero 20 ml. de solución de concentración $(2/3)C_M$, que se tomará del pri-

mer erlenmeyer.

Así obtenemos cuatro concentraciones diferentes que cumplen la relación: C_M , $(2/3)C_M$, $(1/2)C_M$ y $(1/3)C_M$.

La concentración de la solución madre normalmente es del orden de $0,3 \cdot 10^{-2}$ g/ml.

Una vez preparadas las soluciones estas se filtran nuevamente hasta la total eliminación de las partículas de polvo que pudieran existir en su seno. Al efectuar esta operación suele evaporarse algo de disolvente y también puede ocurrir una absorción de moléculas sobre la superficie del vidrio sinterizado. La suma de estos dos hechos se traduce, lógicamente, en una variación de la concentración primitiva que nos obliga a una posterior determinación de la concentración una vez efectuadas las medidas. Para ello hemos operado de la siguiente manera: se pesan, según el número de concentraciones a determinar, una serie de matraces aforados de 10 ml., previa limpieza exhaustiva de ellos, en una balanza monoplato Metler, que nos da cinco cifras decimales, hasta peso constante. Se añaden, a continuación, 10 ml. de disolución problema, mediante una micropipeta aforada, a dos matraces con el fin de efectuar una determinación doble para mayor seguridad en la concentración. Una vez hecho esto, los matraces se llevan a una estufa, que posea control de temperatura, y poco a poco, partiendo de 30°C se va aumentando ésta para que la evaporación del disolvente sea lenta y no haya ebullición que tal vez arrastraría algo de polímero. Al cabo de uno o dos días se pesan los matraces hasta que den pesada constante. Esto nos indica que hemos eliminado todo el disolvente y que ya podemos calcular las concentraciones.

f) Calibrado del fotogoniodifusómetro.

Para efectuar el calibrado del aparato se introduce el patrón de vidrio que suministra la casa constructora, en el orificio central de la cubeta giratoria de medida y se coloca esta en la posición de 90° midiéndose a continuación en el galvanómetro la intensidad dispersada por el patrón de vidrio a este ángulo. Como conocemos para nuestro aparato la relación:²⁰

$$\frac{I_{\text{vidrio}}}{I_{\text{benceno}}} = 1,41$$

podremos saber midiendo I_{vidrio} cuanto vale la otra; como además para los ángulos comprendidos entre 30° y 150°, el valor de $I_{\text{ben.}}$ son:

ángulo	30°	37°30'	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142°30'	150°
I_{benceno}	79,5	62,5	51,5	38	32	30	32	38	51,5	62,5	78,5

ajustando en el galvanómetro el valor de I_{benceno} correspondiente al ángulo de 90° y midiendo hacia ángulos crecientes y decrecientes, alternativamente, podremos calibrar el aparato actuando sobre la ventana que regula la intensidad luminosa del rayo primario, F_2 . Una vez fijada la posición de la ventana se efectúan las medidas con el disolvente puro y las disoluciones de polímero sin modificar dicha posición, ya que esto influye en el cálculo del peso molecular del polímero, así como de las magnitudes termodinámicas.

Se hacen dos juegos de medidas, partiendo siempre

del ángulo de 90° y se comprueba si los valores obtenidos de es ta forma coinciden con los de la tabla anterior.

Una vez calibrado correctamente el aparato proce demos a la medida de la disimetría de las disoluciones midiendo la intensidad dispersada a 45° y 135° por el disolvente y las disoluciones de polímero aplicando la ecuación:

$$z = \frac{I(45^\circ) - I_0(45^\circ)}{I(135^\circ) - I_0(135^\circ)}$$

en donde el subíndice cero corresponde al disolvente puro.

Si z es algo mayor que la unidad (caso de las mo léculas pequeñas), entonces sólo basta medir las intensidades dispersadas por el disolvente y la disolución a los ángulos 45°, 90° y 135°. Sin embargo si el valor de z es muy diferente de la unidad, que es el caso de moléculas con dimensiones similares a la longitud de onda de la luz utilizada, es entonces necesario hacer la medida completa, es decir desde 30° hasta 150°.

Cuando nos encontramos en este segundo caso el procedimiento es el siguiente: se coloca la cubeta de índice a 90° y se lee cuanto vale para el disolvente puro la intensidad dispersada y a continuación se procede a lecturas a ángulos de 105°, 120°, 135°, 142°30' y 150°. Una vez hecha esta última me dida volvemos otra vez a 90° y comprobamos la medida inicial. Si el valor obtenido coincide con el inicial, continuamos hacia ángulos menores: 75°, 60°, 45°, 37°30' y 30°, regresando a con tinuación nuevamente a 90°.

Con el objeto de eliminar pequeñas irregularida- des de la célula de medida se gira esta 180° y se procede a un nuevo juego de medidas. Si entre dos series de determinaciones

hay diferencias mayores del 1%, entonces se vuelve a girar la célula 90° y se procede a otra determinación. El valor final para cada ángulo será el valor medio de las tres determinaciones.

El procedimiento a seguir, cuando se miden las disoluciones del polímero, es el mismo que en el caso del disolvente puro.

También es interesante medir el factor de despolarización, definido por

$$\frac{I_h(90^\circ) - I_{oh}(90^\circ)}{I_v(90^\circ) - I_{ov}(90^\circ)}$$

donde I_h e I_{oh} es la intensidad dispersada por la solución y por el disolvente, respectivamente, con luz polarizada horizontalmente; I_v e I_{ov} es la intensidad dispersada por la solución y por el disolvente, respectivamente, con luz polarizada verticalmente.

Para moléculas de peso molecular alto (mayores que 50 000) el factor de despolarización es generalmente bajo ($<0,005$) y este hecho no se tendrá en cuenta en posteriores cálculos. Si el peso molecular es inferior a 50 000, entonces el factor de despolarización es posible que sea importante, por ejemplo, para el benceno vale del orden de 0,0435 y debemos medir este valor cuidadosamente para poder calcular el factor de Cabannes²¹ y así determinar con precisión el peso molecular.

A continuación vamos a describir una medida efectuada con polimetacrilato de metilo sindiotáctico y monodisperso, disuelto en cloruro de n-butilo.

Condiciones iniciales de medida:

Concentración inicial: 398.10^{-5} g/ml.

Longitud de onda utilizada: 5460 Å

Patrón de vidrio: 100 divisiones

En la tabla II damos las intensidades de luz dispersadas por el disolvente puro y por las diferentes concentraciones de polímero a distintos ángulos.

Una vez obtenidos estos valores, nos interesa representar $c/I_{\text{corregido}}$ en función de $\sin^2(\theta/2) + A_c$; donde c es la concentración e $I_{\text{corregido}}$ es el valor de la intensidad dispersada multiplicada por el coeficiente $\sin \theta / (1 + \cos^2 \theta)$. Esta corrección se hace para tener en cuenta la variación de volumen dispersado en función del ángulo de medida. El volumen dispersado está definido por la intersección del rayo incidente (2 mm.x 2mm. de sección) y el rayo dispersado (2 mm.x 2mm.). La intersección de estos dos rayos, figura 13, define un volumen en relación inversa a $1/\sin \theta$. Por lo tanto la $I_{\text{corregida}}$ viene definida por:

$$I_{\text{corregida}} = (I - I_0) \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad (112)$$

en donde I_0 es la intensidad dispersada por el disolvente puro y θ el ángulo de medida.

Para obtener las magnitudes moleculares de la muestra se hace uso del diagrama de Zimm, figura 14. El valor de A , que es el valor de $c/I_{\text{corregida}}$ extrapolado a ángulo y concentración nula, nos suministra el peso molecular del polímero a través de la fórmula:

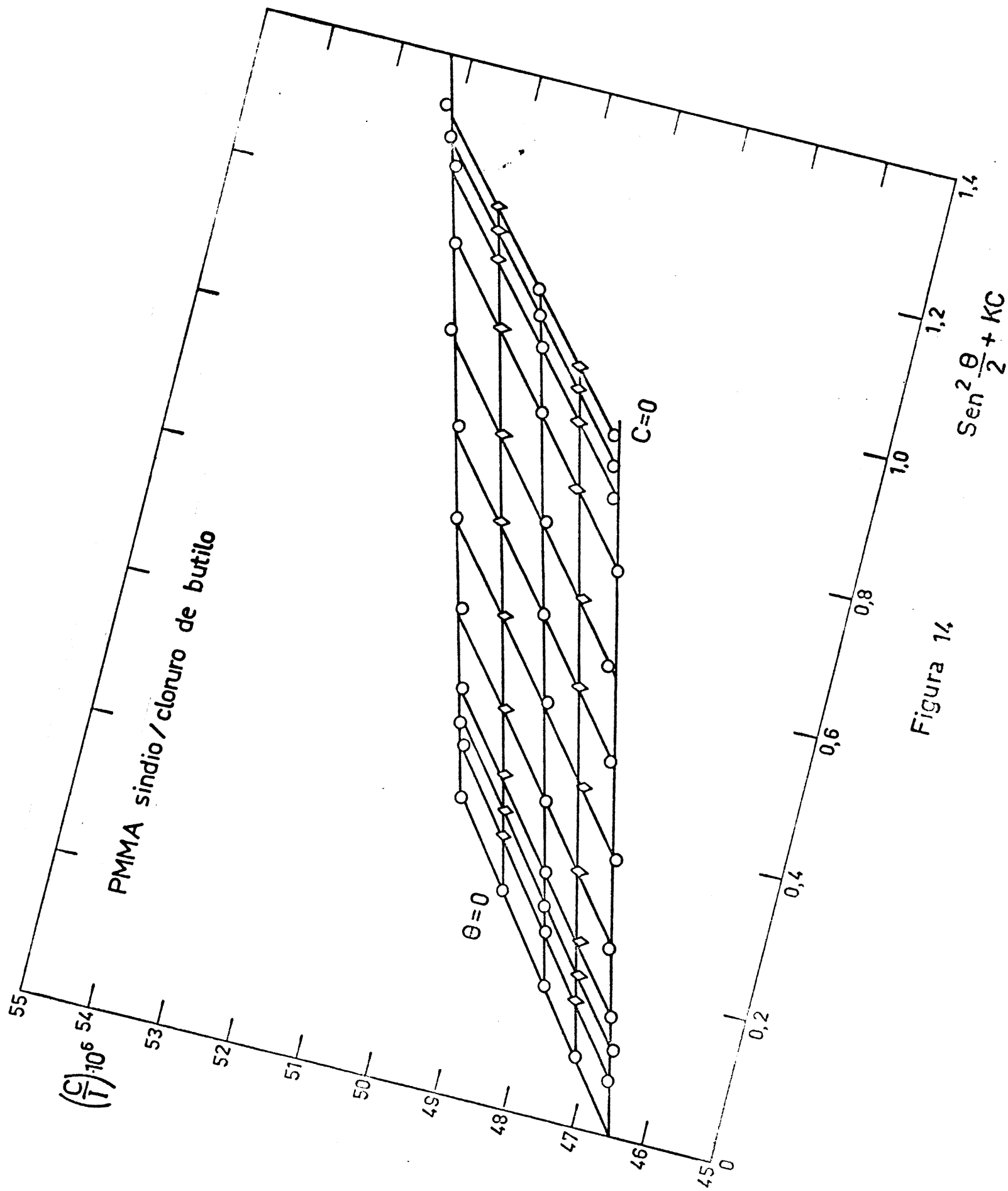


Figura 14

TABLA II

Polímero: PMMA sindiotáctico

Concentración inicial: 398.10^{-5} g./ml.

Longitud de onda: 5460 Å.

Polarización: natural

θ	30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
C											
Disolv.	182	169	147	132	105	100	105	132	146	167,3	180
C_M	461	372,2	316	246	192	178	191	243	309	372,8	449
$\frac{3}{4} C_M$	389	327,1	272	216	169	158	168	215	268	319,6	379
$\frac{3}{7} C_M$	305	297,6	221	183	143	135	143	181	218	257,9	399
$\frac{2}{9} C_M$	248	220,1	187	159	126	119	125	159	185	216	244

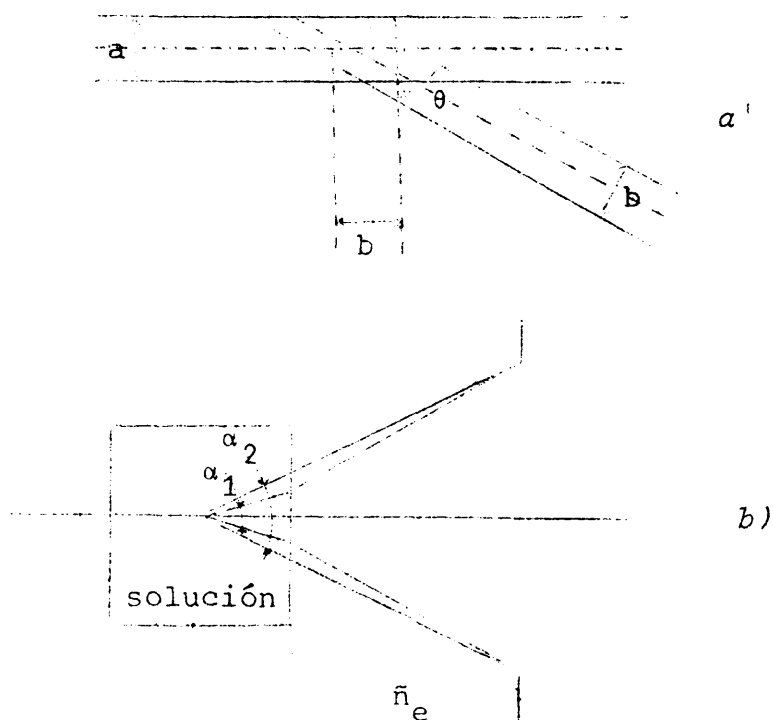


Figura 13.- Variación del volumen observado: a. con el ángulo de observación y b) con el índice de refracción de la solución.

$$\frac{1}{M} = \frac{2\pi^2 \bar{n}_B^2}{\lambda_0^2 N_A R_B} \left(\frac{d\bar{n}}{dc} \right)^2 I_B \left(\frac{c}{I} \right)_{\theta=0, c=0} \quad (113)$$

donde R_B es la relación de Rayleigh para el benceno, a 25,0°C, cuyo valor es:

$$R_B = 16,3 \cdot 10^{-6}$$

para una longitud de onda de 5460 Å, \bar{n} es el índice de refracción del benceno, I_B la intensidad dispersada por el benceno o si queremos por el patrón de vidrio, ya que ambas intensidades son proporcionales entre sí (sabemos que la relación $I_B/I_{\text{patr.}} = 1,41$), N_A es el número de Avogadro y $(d\bar{n}/dc)$ la variación del índice de refracción con la concentración.

La fórmula anterior se suele utilizar, a 25,0°C, en la forma simplificada siguiente:

$$\frac{1}{M} = 0,506 I_B \left(\frac{d\bar{n}}{dc} \right)^2 \left(\frac{c}{I} \right)_{\theta=0, c=0} \quad (114)$$

El cálculo del segundo coeficiente del virial se hace a partir de la pendiente de la recta obtenida extrapolando a ángulo cero, mediante:

$$\left(\frac{kc}{r(\theta)} \right)_{\theta=0} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (115)$$

La determinación de la longitud extremo a extremo se efectúa utilizando la recta extrapolada a concentración nula y con

$$\left(\frac{kc}{r(\theta)} \right)_{c=0} = \frac{1}{M} + \frac{8\pi^2}{9} \left(\frac{L}{\lambda'} \right)^2 \frac{1}{M} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (116)$$

TABLA III
ACETONITRILLO

\bar{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$					
	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C	60,0°C	65,0°C
103.000	0,523	0,533	0,543	0,554	0,562	0,570
117.000	0,602	0,617	0,631	0,647	0,660	0,670
216.000	1,134	1,165	1,197	1,226	1,257	1,285
282.000	1,471	1,520	1,564	1,609	1,658	1,700
324.000	1,756	1,821	1,877	1,940	2,001	2,052
858.000	4,701	4,897	5,102	5,305	5,504	5,624

TABLA IV
CLORURO DE BUTILO

\bar{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$					
	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C	60,0°C	65,0°C
103.000	0,509	0,525	0,540	0,561	0,585	0,599
117.000	0,591	0,609	0,632	0,657	0,684	0,702
216.000	1,114	1,165	1,210	1,271	1,345	1,389
282.000	1,488	1,511	1,586	1,678	1,772	1,838
324.000	1,660	1,736	1,825	1,929	2,057	2,131
858.000	4,531	4,878	5,253	5,707	6,213	6,530

TABLA V
CLOROFORMO

\bar{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$						
	15,0°C	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C
103.000	0,997	1,041	1,092	1,173	1,216	1,241	1,291
117.000	1,154	1,216	1,277	1,362	1,410	1,442	1,498
216.000	2,373	2,477	2,637	2,830	2,914	3,039	3,114
282.000	3,302	3,493	3,725	3,968	4,102	4,235	4,393
324.000	3,893	4,105	4,379	4,736	4,886	5,125	5,245
858.000	12,799	13,559	14,521	15,688	16,449	17,007	17,355

TABLA VI
2-REPTANONA

\bar{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$						
	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C
103.000	0,527	0,537	0,547	0,562	0,570	0,577	0,590
117.000	0,610	0,623	0,636	0,654	0,662	0,673	0,688
216.000	1,148	1,172	1,201	1,247	1,266	1,293	1,327
282.000	1,468	1,517	1,551	1,617	1,648	1,683	1,735
324.000	1,683	1,746	1,793	1,869	1,906	1,950	2,017
858.000	4,618	4,850	5,033	5,387	5,441	5,709	5,972

TABLA VII
ACETATO DE ETILO

\overline{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$									
	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C		
103.000	0,944	0,973	1,009	1,027	1,048	1,067	1,123	1,156		
117.000	1,061	1,102	1,136	1,163	1,191	1,238	1,285	1,317		
216.000	2,063	2,150	2,224	2,309	2,370	2,473	2,537	2,637		
282.000	2,862	2,987	3,110	3,219	3,308	3,448	3,571	3,693		
324.000	3,340	3,499	3,642	3,784	3,921	4,083	4,194	4,350		
359.000	10,408	10,991	11,542	12,097	12,628	13,137	13,593	14,067		

TABLA VIII
ACETATO DE BUTILO

\overline{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$									
	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C		
103.000	0,665	0,675	0,692	0,707	0,713	0,722	0,731	0,747		
117.000	0,751	0,764	0,788	0,794	0,809	0,815	0,822	0,834		
216.000	1,417	1,447	1,487	1,511	1,546	1,562	1,572	1,594		
282.000	1,897	1,945	2,001	2,020	2,086	2,124	2,135	2,175		
324.000	2,319	2,390	2,433	2,491	2,568	2,632	2,692	2,764		
858.000	6,342	6,571	6,904	7,089	7,322	7,426	7,548	7,773		

TABLA IX
NITROMETANO

\bar{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$					
	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C	60,0°C
103.000	0,506	0,514	0,533	0,547	0,558	0,575
117.000	0,585	0,593	0,612	0,635	0,647	0,669
216.000	1,093	1,113	1,180	1,216	1,248	1,298
282.000	1,438	1,463	1,551	1,609	1,679	1,733
324.000	1,632	1,668	1,778	1,844	1,913	1,983
858.000	4,543	4,699	5,191	5,491	5,781	6,116

TABLA X
ACETONA

\bar{M}_w	$\langle s^2 \rangle \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$					
	15,0°C	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	
103.000	0,963	1,003	1,029	1,070	1,108	
117.000	1,114	1,170	1,201	1,248	1,296	
216.000	2,176	2,287	2,379	2,469	2,559	
282.000	3,103	3,264	3,392	3,676	3,969	
324.000	3,613	3,811	3,974	4,124	4,300	
858.000	11,641	12,430	13,037	13,637	14,274	

SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

TABLA XI
ACETONITRILLO
 $A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$

\overline{M}_w	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C	60,0°C	65,0°C
103.000	0,32	0,42	0,50	0,59	0,66	0,71
117.000	0,31	0,40	0,49	0,56	0,64	0,67
216.000	0,28	0,36	0,43	0,50	0,58	0,59
282.000	0,26	0,34	0,40	0,46	0,53	0,56
324.000	0,25	0,32	0,38	0,44	0,51	0,53
858.000	0,21	0,28	0,33	0,39	0,44	0,46

TABLA XII
CLORURO DE BUTILO
 $A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$

\overline{M}_w	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C	60,0°C	65,0°C	70,0°C
103.000	0,21	0,42	0,62	0,77	0,91	1,01	1,12
117.000	0,20	0,42	0,61	0,76	0,89	1,00	1,10
216.000	0,19	0,40	0,57	0,71	0,83	0,95	1,04
282.000	0,19	0,39	0,52	0,66	0,77	0,87	0,94
324.000	0,18	0,37	0,49	0,63	0,75	0,82	0,88
858.000	0,18	0,31	0,42	0,56	0,67	0,76	0,83

TABLA XIII
CLOROFORMO
 $A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$

\bar{M}_w	15,0°C	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C
103.000	2,42	2,62	2,90	3,27	3,53	3,69	3,95
117.000	2,41	2,60	2,88	3,25	3,51	3,68	3,92
216.000	2,38	2,50	2,76	3,10	3,36	3,52	3,77
282.000	2,24	2,44	2,71	2,81	2,99	3,19	3,46
324.000	2,15	2,32	2,58	2,75	2,90	3,11	3,39
858.000	1,86	2,00	2,17	2,25	2,36	2,51	2,67

TABLA XIV
2-HEPTANONA
 $A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$

\bar{M}_w	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C
103.000	0,23	0,39	0,49	0,60	0,69	0,77	0,85
117.000	0,22	0,38	0,47	0,59	0,67	0,74	0,82
216.000	0,20	0,36	0,43	0,55	0,63	0,69	0,78
282.000	0,18	0,34	0,39	0,52	0,58	0,63	0,72
324.000	0,16	0,32	0,37	0,50	0,55	0,60	0,69
858.000	0,14	0,27	0,31	0,42	0,46	0,52	0,59

TABLA XV
ACETATO DE ETILO

$$A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$$

\bar{M}_w	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C
103.000	1,63	1,88	2,06	2,20	2,37	2,44	2,50	2,57
117.000	1,62	1,85	1,97	2,13	2,29	2,36	2,43	2,51
216.000	1,56	1,61	1,71	1,84	2,06	2,13	2,20	2,29
282.000	1,42	1,50	1,60	1,75	1,91	1,97	2,05	2,14
324.000	1,39	1,44	1,56	1,67	1,84	1,91	1,98	2,07
858.000	1,13	1,22	1,27	1,36	1,46	1,52	1,59	1,68

TABLA XVI
ACETATO DE BUTILO

$$A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$$

\bar{M}_w	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C
103.000	0,78	0,88	0,94	1,00	1,08	1,13	1,18	1,22
117.000	0,75	0,82	0,89	0,97	1,03	1,09	1,14	1,19
216.000	0,68	0,79	0,86	0,92	0,98	1,04	1,10	1,16
282.000	0,62	0,76	0,81	0,89	0,95	1,01	1,06	1,10
324.000	0,58	0,73	0,78	0,86	0,92	0,97	1,02	1,06
858.000	0,50	0,64	0,73	0,80	0,86	0,89	0,91	0,94

TABLA XVII
NITROMETANO
 $A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$

\bar{M}_w	35,0°C	40,0°C	45,0°C	50,0°C	55,0°C	60,0°C	65,0°C
103.000	0,21	0,33	0,56	0,69	0,82	0,93	1,01
117.000	0,20	0,31	0,54	0,68	0,80	0,90	0,96
216.000	0,18	0,28	0,46	0,61	0,72	0,83	0,90
282.000	0,17	0,26	0,44	0,59	0,70	0,80	0,86
324.000	0,16	0,25	0,43	0,58	0,68	0,77	0,82
858.000	0,16	0,22	0,36	0,51	0,60	0,69	0,77

TABLA XVIII
ACETONA
 $A_2 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$

\bar{M}_w	15,0°C	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C
103.000	1,96	2,13	2,27	2,38	2,50
117.000	1,94	2,11	2,22	2,33	2,43
216.000	1,89	1,94	2,04	2,12	2,20
282.000	1,82	1,87	2,00	2,05	2,10
324.000	1,75	1,81	1,93	1,97	2,04
858.000	1,35	1,46	1,59	1,69	1,75

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

.

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

1.- Volumen excluido y dimensiones moleculares.

Uno de los propósitos de este trabajo es el de la comprobación experimental de las teorías del volumen excluido. Recordemos que todas ellas están expresadas en términos de z y α , magnitudes no directamente observables y que valen

$$\alpha^2 = \frac{\langle s^2 \rangle}{\langle s^2 \rangle_0}$$

$$z = A.B.M^{1/2}$$

El análisis debe ser capaz de darnos los dos parámetros desconocidos: $\langle s^2 \rangle_0$ y B , ya que A es función de $\langle s^2 \rangle_0$ y debe hacerse en función de la variable M . Como B es función de la temperatura y de la naturaleza del disolvente, se tendrá que hacer a temperatura y disolvente constante.

1.- Expresiones.

Veamos como puede expresarse cada teoría en forma directamente analizable. Partimos para ello de las expresiones (42), (45), (46), (47) y (48).

Fixman:

$$\alpha^3 = 1 + 1,914 z$$

sustituyendo α y z , obtenemos:

$$\left(\frac{\langle s^2 \rangle}{\langle s^2 \rangle_0} \right)^{3/2} = 1 + 1,914 A.B.M^{1/2} \quad (117)$$

$$\left(\frac{\langle s^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} = \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} + 1,914 A.B. \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \sqrt{M}$$

$$\left(\frac{\langle s^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} = \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} + 1,914.B.\sqrt{M} \quad (119)$$

La representación de $(\langle s^2 \rangle/M)^{3/2}$ frente a \sqrt{M} da una recta cuya ordenada en el origen vale $(\langle s^2 \rangle_0/M)^{3/2}$ y cuya pendiente es $1,914 B$.

Kurata-Stockmayer-Roig:

$$\alpha^3 = \alpha + 1,276 g(\alpha)z$$

Procediendo de forma análoga, es fácil ver que se obtiene:

$$\frac{\langle s^2 \rangle}{M} = \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} + 1,276 B \left| \frac{g(\alpha)M}{\langle s^2 \rangle^{1/2}} \right| \quad (120)$$

Para representar esta ecuación es necesario conocer $g(\alpha) = 8\alpha^3/(3\alpha^2 + 1)^{3/2}$ y, por consiguiente, $\langle s^2 \rangle_0$, que es

lo que se trata de hallar. Para ello procedemos por iteración, suponiendo primero que $g(\alpha)$ vale la unidad, representando $\langle s^2 \rangle / M$ frente a $(M / \langle s^2 \rangle_0^{1/2})$ y obteniendo un valor de $\langle s^2 \rangle_0 / M$. Con éste se calculan los coeficientes de expansión, la función $g(\alpha)$ y se vuelve a representar $\langle s^2 \rangle / M$ frente, ahora a $g(\alpha) M / \langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ para obtener un nuevo valor de $\langle s^2 \rangle_0 / M$, y así sucesivamente hasta constancia de $\langle s^2 \rangle_0 / M$. Afortunadamente, converge muy de prisa.

La ordenada en el origen nos da directamente el valor de $\langle s^2 \rangle_0 / M$ y la pendiente, 1,276B.

Flory:

$$\alpha^5 = \alpha^3 + 1,276z$$

de donde, como antes, se puede deducir

$$\frac{\langle s^2 \rangle}{M} = \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} + 1,276 \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} B \frac{M^{1/2}}{(\langle s^2 \rangle_0 / M)^{3/2}} \quad (120)$$

La representación de $\langle s^2 \rangle / M$ frente a $M^{1/2} / \langle s^2 \rangle_0^{3/2}$ debe dar una recta, de ordenada en el origen $\langle s^2 \rangle_0 / M$ y pendiente $1,276(\langle s^2 \rangle_0 / M)B$.

Yamakawa:

$$\alpha^2 = 0,541 + 0,459(1 + 6,04 z)^{0,46} \quad (121)$$

que, operando algebraicamente queda

$$\left(\frac{\alpha^2 - 0,541}{0,459} \right)^{2,175} = 1 + 6,04 z = 1 + 6,04 A.B.M^{1/2} \quad (122)$$

Ahora, sin embargo, y debido al exponente, no podemos sustituir el coeficiente de expansión α por su valor y es necesario partir de un valor conocido de $\langle s^2 \rangle_0$ para poder calcular los coeficientes de expansión y llevar a cabo el análisis. Para hacer esto, se representa el primer miembro frente a $M^{1/2}$ y se obtiene una recta, de ordenada en el origen igual a la unidad y de pendiente 6,04AB.

Pt' t syn:

$$5,12\alpha^2 = 4,12 + (1 + 9,79 z)^{2/3} \quad (123)$$

que queda:

$$(5,12\alpha^2 - 4,12)^{3/2} = 1 + 9,79 ABM^{1/2} \quad (124)$$

Ecuación que tiene la misma forma que la anterior y a la que se le aplican análogas consideraciones.

Flory-Fisk:

$$\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{g(z)} = 0,648z = 0,648 ABM^{1/2} \quad (125)$$

siendo

$$g(z) = \left| 1 + 0,969 \left(1 + 10 \frac{z}{\alpha^3} \right)^{-2/3} \right| \quad (126)$$

En donde para representar esta ecuación hace falta conocer cuanto vale $g(z)$. Para ello utilizamos iteracciones suponiendo para la función $g(z)$ un valor dado, procediendo de manera análoga como en la teoría de Kurata-Stockmayer-Roig.

La representación de $\alpha^5 - \alpha^3/g(z)$ frente a $M^{1/2}$ nos debe dar una recta, cuya pendiente vale 0,648 AB.

2.- Resultados.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el análisis completo de las teorías de Fixman y Kurata-Stockmayer-Roig mediante el ordenador IBM 7090 del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid; el programa llevaba a cabo la iteración y ajustaba finalmente los resultados por mínimos cuadrados de orden uno, hallando el coeficiente de correlación y la desviación standard, como criterios de que los puntos experimentales se ajustan bien en la recta. En la figura 15 puede verse, como ejemplo, las representaciones a 50,0°C para varios disolventes mediante la teoría de Kurata-Stockmayer-Roig; en general, los puntos están bien alineados.

Como era de prever, ambas teorías concuerdan numéricamente muy bien. En la tabla XIX se dan los valores de los dos parámetros, $\langle s^2 \rangle_0/M$ y B, obtenidos mediante las dos teorías. Recordemos que se está utilizando la dependencia del coeficiente de expansión α con el peso molecular, y, por lo tanto, a cada temperatura y disolvente corresponde unos valores de ambos parámetros. También puede verse el coeficiente de correlación de los ajustes por mínimos cuadrados, que indica que los puntos caen muy bien sobre las respectivas rectas.

A continuación, vamos a comprobar la teoría de Flory. En las figuras 16 y 17 pueden verse las representaciones de $\langle s^2 \rangle/M$ frente a $\sqrt{M/(\langle s^2 \rangle/M)^{3/2}}$, ecuación (120), para el nitrometano (mal disolvente) y el cloroformo (buen disolvente), a las diversas temperaturas de trabajo. Vemos que, incluso en las proximidades de la temperatura theta (θ), es decir, para la temperara

KSR, $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Cloroformo

Acetato
de etilo

$\Delta \cdot 10^2$

•
•

Acetona

○

Acetato
de butilo

2-Heptanona

Malos

Acetonitrilo

1

2

3

$$g(\alpha) \frac{M}{\langle S^2 \rangle^{1/2}} 10^{-3}$$

Figura 15

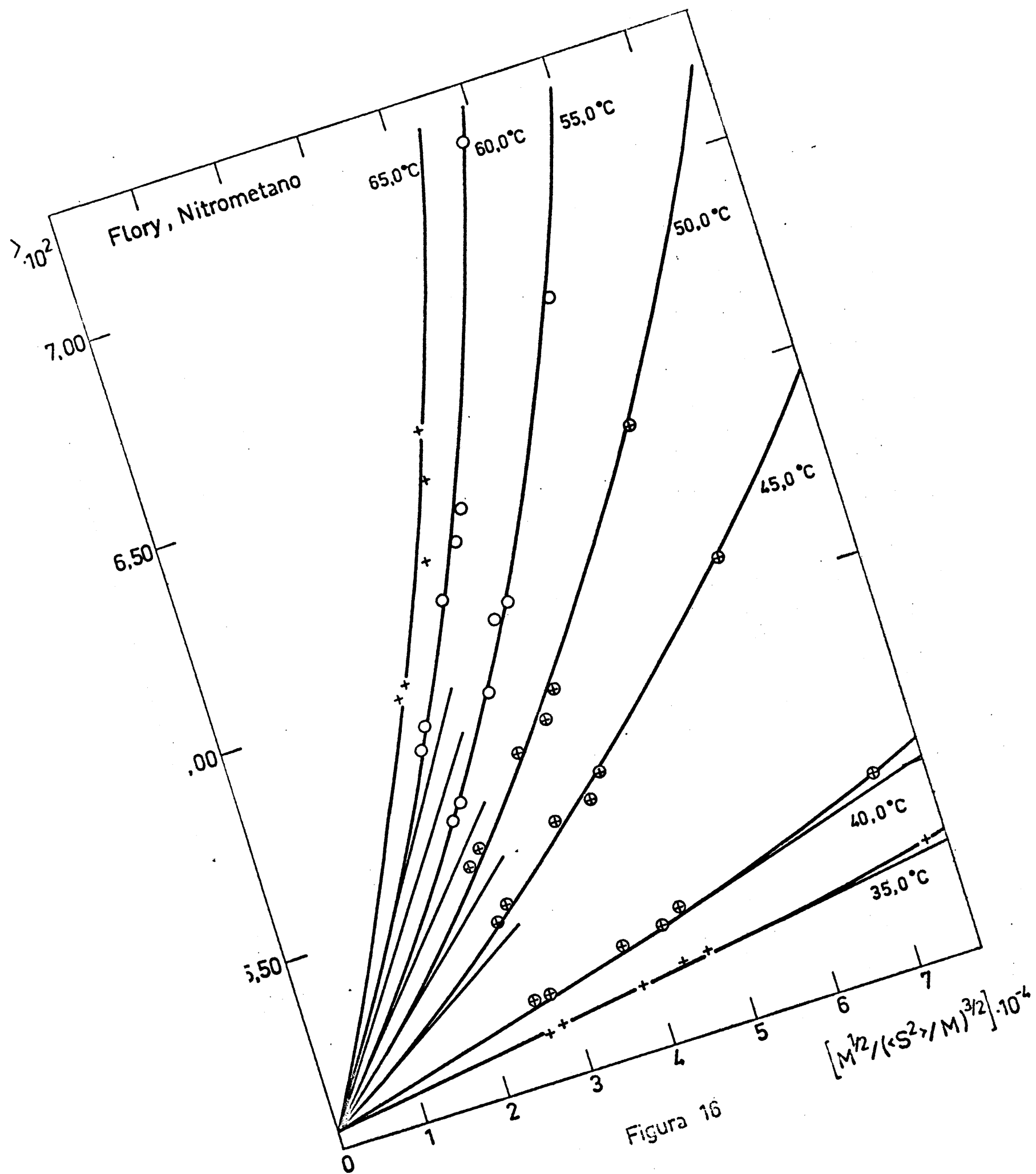


Figura 16

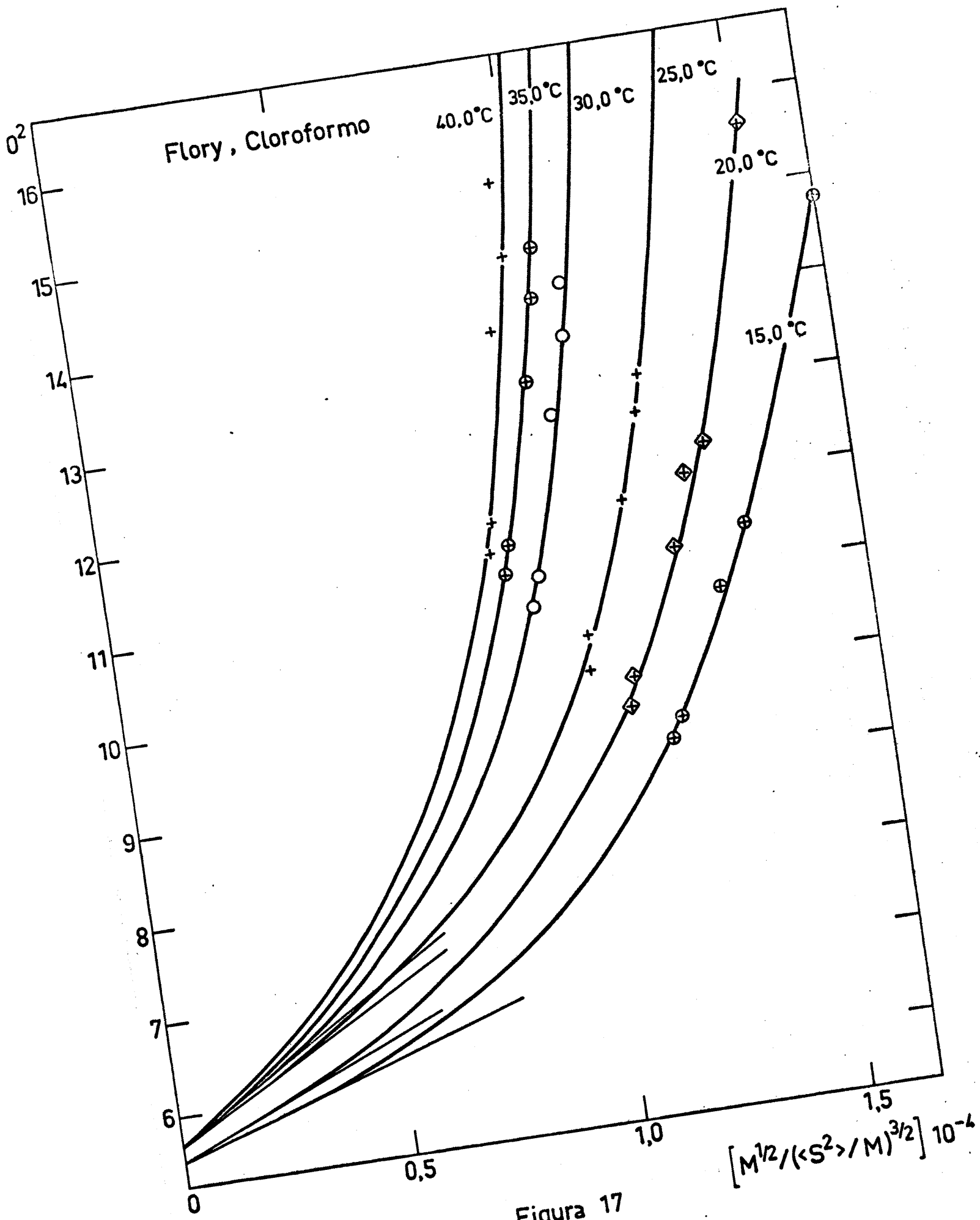


Figura 17

TABLA XIX
Dimensiones y valores de B por la teoría de Fixman y KSR

Disolvente	T (°C)	FIXMAN		KSR			
		$(\langle s^2 \rangle / M) 10^2$	$B \cdot 10^6$	R	$(\langle s^2 \rangle / M) \cdot 10^2$	$B \cdot 10^6$	R
2-heptanona	20,0	5,0589	0,58958	0,97546	5,0599	0,58374	0,97514
	25,0	5,0612	1,13198	0,99974	5,0639	1,11335	0,99971
	30,0	5,0983	1,48508	0,99910	5,1028	1,45448	0,99911
	35,0	5,0866	2,35107	0,99927	5,0965	2,28225	0,99934
	40,0	5,0909	2,72122	0,99928	5,1034	2,63328	0,99936
	45,0	5,1056	3,12349	0,99973	5,1206	3,01500	0,99978
Cl. butilo	40,0	5,0345	0,57512	0,99832	5,0353	0,56989	0,99826
	45,0	5,0521	1,34383	0,99601	5,0560	1,31785	0,99593
	50,0	5,0599	2,23979	0,99928	5,0690	2,17651	0,99935
	55,0	5,0746	3,35380	0,99902	5,0916	3,23058	0,99907
	60,0	5,0890	4,66531	0,99949	5,1155	4,46141	0,99954
	65,0	5,0907	5,52587	0,99957	5,1236	5,26419	0,99961
Acetonitrilo	70,0	5,1078	6,72927	0,99887	5,1510	6,37812	0,99988
	40,0	5,1186	0,01994	0,96726	5,1198	0,01002	0,96641
	45,0	5,1749	1,20143	0,95708	5,1771	1,10335	0,95566
	50,0	5,2162	1,62726	0,96822	5,2200	1,59627	0,96662
	55,0	5,2711	2,03173	0,96769	5,2767	1,98585	0,96580
	60,0	5,2995	2,51005	0,96444	5,3069	2,44556	0,96196
	65,0	5,3720	2,72325	0,95204	5,3795	2,65220	0,94890

TABLE XIX (Continuation)

Disolvente	T (°C)	FIXMAN		KSR	
		$(\langle s^2 \rangle / M) \cdot 10^2$	R	$(\langle s^2 \rangle / M) \cdot 10^2$	R
Nitrometano	35,0	5,0854	0,99794	5,0860	0,46438
	40,0	5,0973	0,99801	5,0988	0,78662
	45,0	5,1022	0,99746	5,1094	1,91081
	50,0	5,1114	0,99876	5,1234	2,59259
	55,0	5,0882	0,99931	5,1050	3,36593
	60,0	5,1299	0,99939	5,1533	4,08912
	65,0	5,1356	0,99927	5,2007	4,43253
					0,55920
Ac. Butilo	20,0	5,68968	0,96027	5,7040	3,56232
	25,0	5,69132	0,96061	5,7094	4,16328
	30,0	5,70434	0,96078	5,7289	4,89185
	35,0	5,70985	0,96150	5,7394	5,34052
	40,0	5,70784	0,96255	5,7394	6,03525
	45,0	5,75546	0,97216	5,7874	6,29777
	50,0	5,76292	0,96003	5,7995	6,61688
	55,0	5,77613	0,95628	5,8188	7,19101
Acetona	15,0	6,39371	0,99979	6,4906	17,17450
	20,0	6,42497	0,99969	6,5338	19,68553
	25,0	6,35492	0,99993	6,4657	21,96839
	30,0	6,59535	0,99574	6,6992	23,83394
	35,0	6,56911	0,99956	6,7002	25,81333

TABLA XIX (continuación)

Disolvente	T (°C)	FIXMAN			KSR		
		$(\langle s_0^2 \rangle / M) \cdot 10^2$	$B \cdot 10^6$	R	$(\langle s_0^2 \rangle / M) \cdot 10^2$	$B \cdot 10^6$	R
Cloroformo	15,0	5,4752	24,65129	0,99961	5,5633	23,10429	0,99943
	20,0	5,5638	27,35717	0,99966	5,6533	25,63818	0,99951
	25,0	5,5746	31,19049	0,99931	5,6495	29,27395	0,99899
	30,0	5,7731	35,50882	0,99961	5,8503	33,32272	0,99945
	35,0	5,6366	38,74579	0,99999	5,7311	36,29202	0,99999
Ac. etilo	40,0	5,6648	41,37322	0,99904	5,7174	38,88800	0,99860
	45,0	6,2484	41,67790	0,99944	6,3224	39,14070	0,99922
	20,0	6,5587	13,90146	0,99958	6,6370	13,09511	0,99954
	25,0	6,5849	15,82774	0,99977	6,6726	14,88003	0,99978
	30,0	6,6252	17,64634	0,99946	6,7229	16,55943	0,99938
	35,0	6,5031	19,9504	0,99977	6,6049	18,70617	0,99985
	40,0	6,3691	22,17016	0,99974	6,4792	20,75501	0,99969
	45,0	6,6167	23,58666	0,99986	6,7271	22,09544	0,99982
	50,0	6,9235	24,28461	0,99989	7,0388	22,74896	0,99987
	55,0	6,9519	26,43839	0,99997	7,0692	24,76308	0,99996

tura más baja (35,0°C) del nitrometano, en que la pendiente es muy pequeña, los puntos comienzan ya a curvarse, y tanto más cuanto mejor es el disolvente (véase las temperaturas altas del nitrometano y las curvas para el cloroformo). En la figura 1 se han dibujado las pendientes iniciales, obtenidas con los parámetros B y $(\langle s^2 \rangle_0/M)$ del ajuste de la teoría de Fixman. Como puede verse, la teoría de Flory tiende a cumplirse a valores próximos a la temperatura theta. También se han representado estas pendientes en el caso del cloroformo, figura 17, aunque ahora esto ya no tiene mucho sentido, pues estamos lejos de las condiciones ideales.

Algo análogo ocurre con las teorías de Yamakawa, y de Ptitsyn, como puede verse en las figuras 18, 19, 20 y 21 donde se han representado las ecuaciones (122) y (124) para el nitrometano y el cloroformo. Cerca del punto theta, en efecto, se obtienen casi rectas, que empiezan a curvarse enseguida.

3.- Temperatura theta (θ) de Flory y parámetro B_0 .

La temperatura theta es aquella a la que la integral β de interacción se hace cero: entonees las interacciones polímero-disolvente y polímero-polímero son iguales y la macromolécula exhibe las dimensiones no perturbadas. Termodinámicamente, el segundo coeficiente del virial vale cero y la solución se comporta idealmente.

Para buenos disolventes la temperatura theta es muy baja, por lo que su determinación por extrapolación es muy inexacta. Por el contrario, cuanto peor es el disolvente, más alta será aquella, con lo que es posible hacer medidas a temperatura theta. De hecho, la manera más segura de determinarla es así, midiendo hasta obtener un valor nulo para el segundo coeficiente del virial.

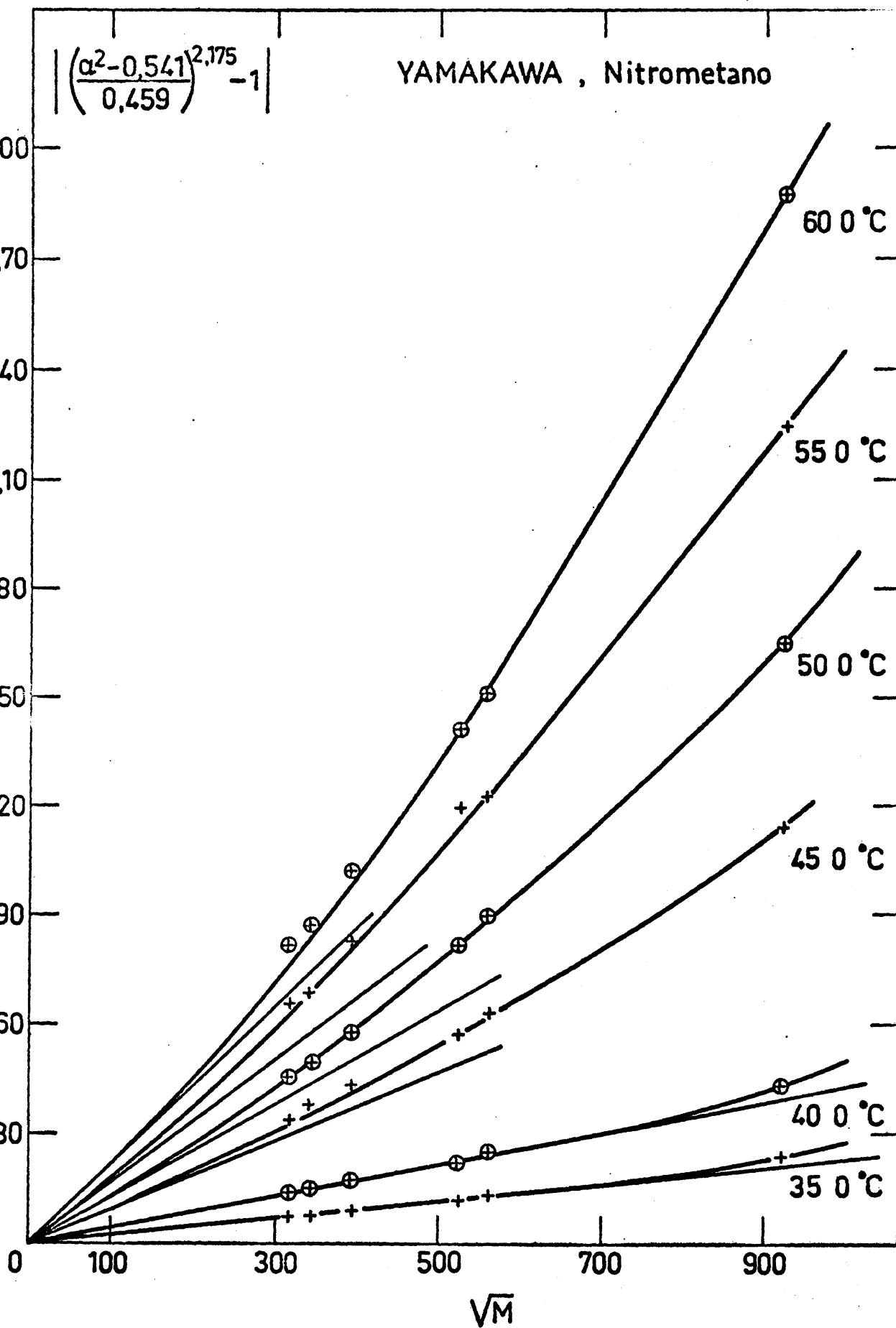
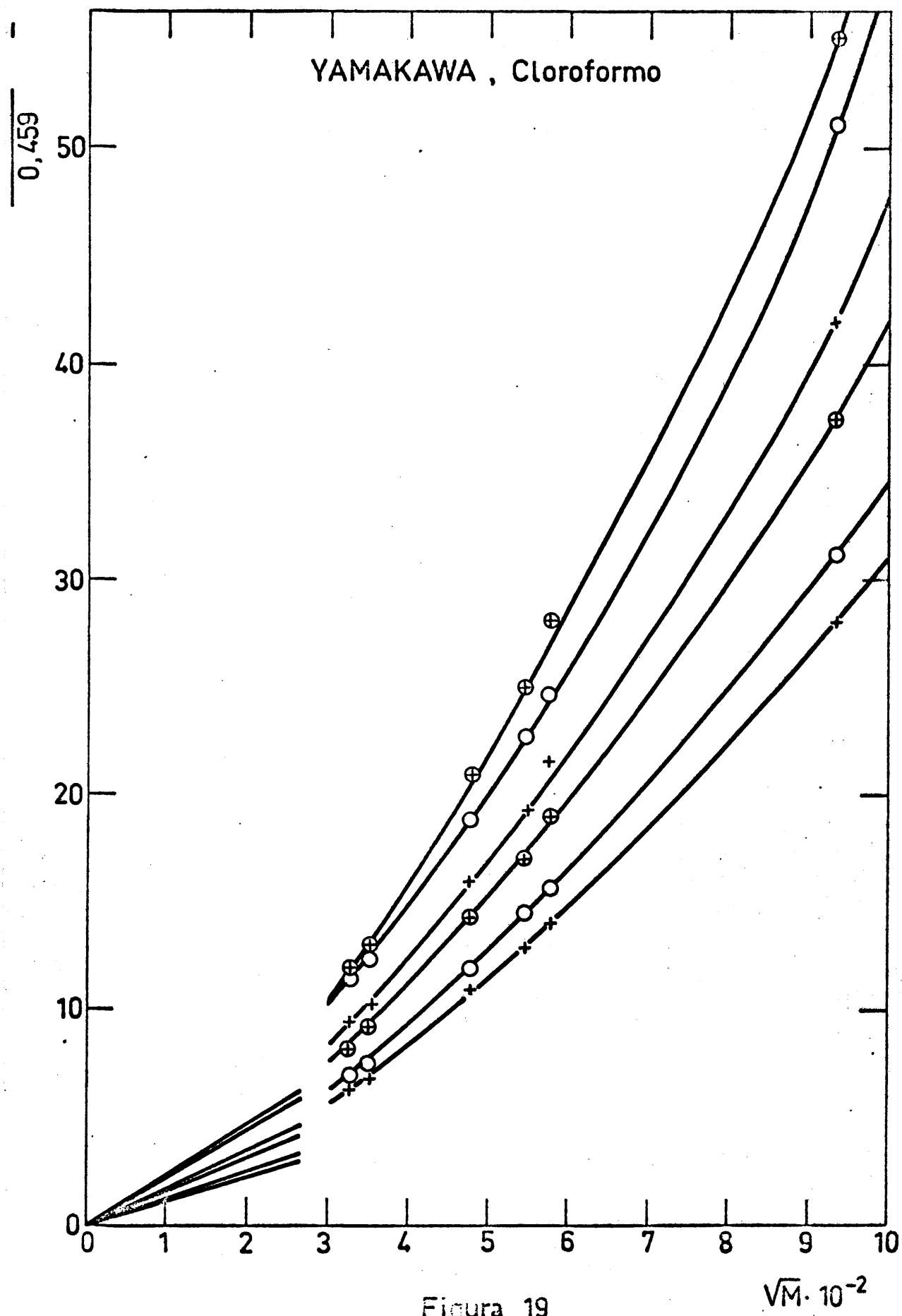


Figura 18



$2\alpha - 4,12)^{1/2}$

Ptytsin - nitrometano

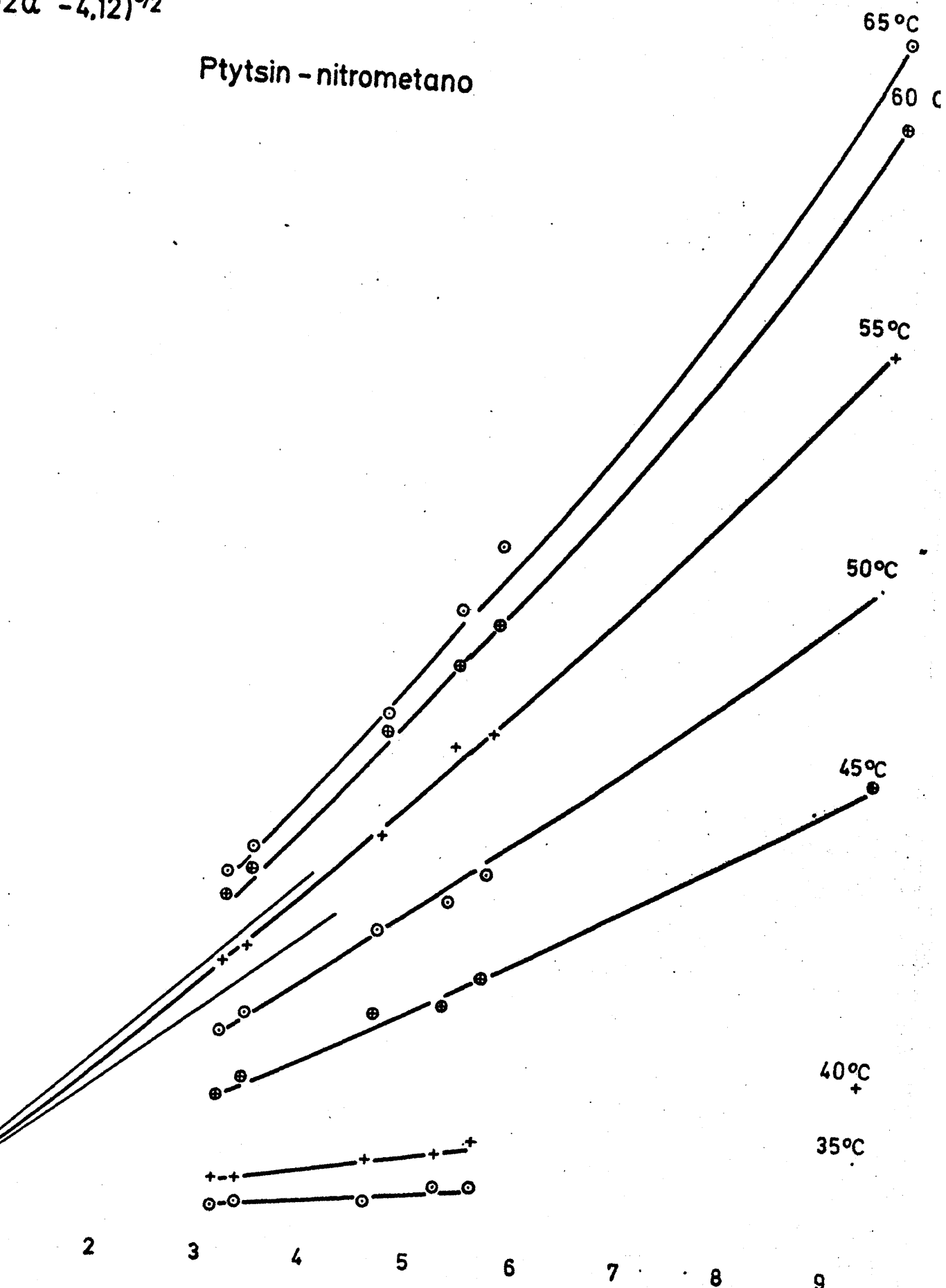


Figure 20

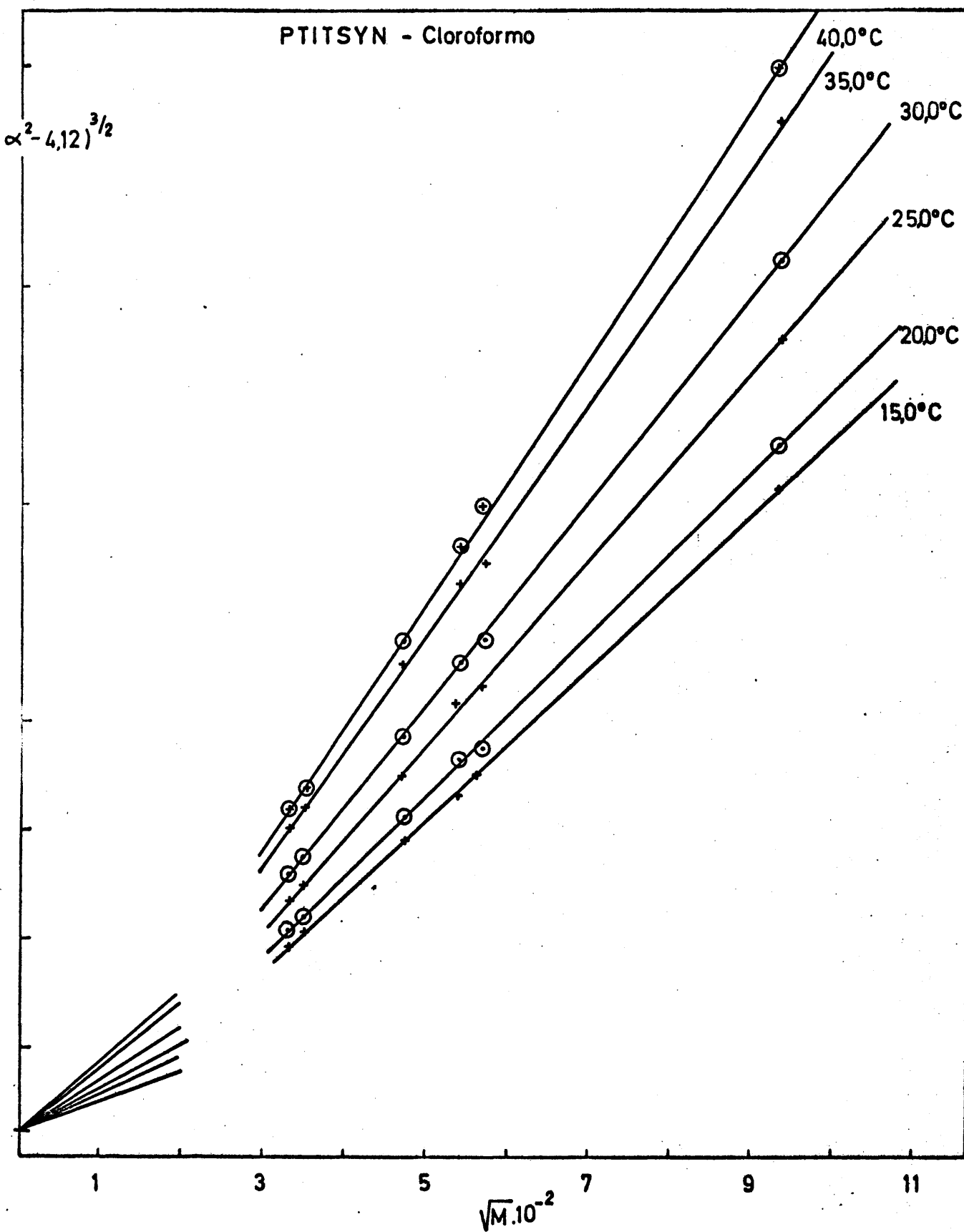


Figura 21

En este trabajo nos hemos propuesto realizar un análisis sin medir en condiciones ideales, y determinaremos la temperatura theta por aplicación de las teorías del volumen excluido. Este no es el mejor método, aunque dada la proximidad de las condiciones ideales en los malos disolventes utilizados, el resultado es bueno. En cualquier caso, no es el principal propósito del trabajo su determinación, ya que se necesita su valor únicamente para un aspecto de la discusión del parámetro B (véase el apartado 5).

Flory²² demostró que en las proximidades del punto theta se cumple que:

$$B = B_0 \left| 1 - \frac{\theta}{T} \right| \quad (127)$$

donde B_0 es una constante independiente del peso molecular y de la temperatura. Recientemente Berry²³ comprobó empíricamente que, aunque sin justificación teórica alguna, de hecho esta ecuación se cumplía en un amplio intervalo de temperaturas para el sistema poliestireno/decalina.

Aceptando, de momento, la validez de la ecuación (127), podemos aplicar las teorías del volumen excluido de dos formas:

a) Directamente, puesto que tenemos los valores de B deducidos de las teorías de Fixman y Kurata-Stockmayer-Roig en la tabla XIX. En las figuras 22 y 23 puede verse la representación de B en función de $1/T$ para malos y buenos disolventes, respectivamente.

Como puede comprobarse, en ambos casos se obtienen rectas; de hecho, la dispersión de puntos es muy pequeña,

con la excepción de las dos temperaturas más bajas (y más próximas a θ) del cloruro de butilo.

Cuando $B = 0$, $T = \theta$, y la pendiente de la recta es $-B_0\theta$; ambos parámetros así obtenidos figuran en la tabla XX.

TABLA XX
Valores de los parámetros θ y B_0 .

Disolvente	METODO					
	FIXMAN α^3 vs $1/T$		KSR $\frac{\alpha^3 - \alpha}{g(\alpha)}$ vs $1/T$		KSR B vs $1/T$	
	$\theta, ^\circ\text{C}$	$B_0 \cdot 10^6$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$B_0 \cdot 10^6$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$B_0 \cdot 10^6$
Acetonitrilo	29,9	2,79	29,8	2,68	30,8	2,74
2-heptanona	15,0	3,35	15,0	3,24	15,0	3,29
Nitrometano	32,2	4,83	32,2	4,74	32,2	4,78
Cloruro butilo	40,8	7,50	40,1	7,35	40,5	7,40
Acetato butilo	-8,6	3,69	-10,4	3,51	-9,4	3,60
Acetona	-22,5	18,35	-22,5	18,07	-19,4	18,20
Cloroformo	-16,4	22,01	-16,5	19,25	-15,5	21,90
Acetato de etilo	-14,0	12,80	-14,0	11,87	-11,6	12,20

b) A través de las teorías de Fixman y K-S-R.
Sustituyendo (127) en (118) y (119), nos queda,

Fixman:

$$\alpha^3 - 1 = 1,914 \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{-3/2} \sqrt{MB_0} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (128)$$

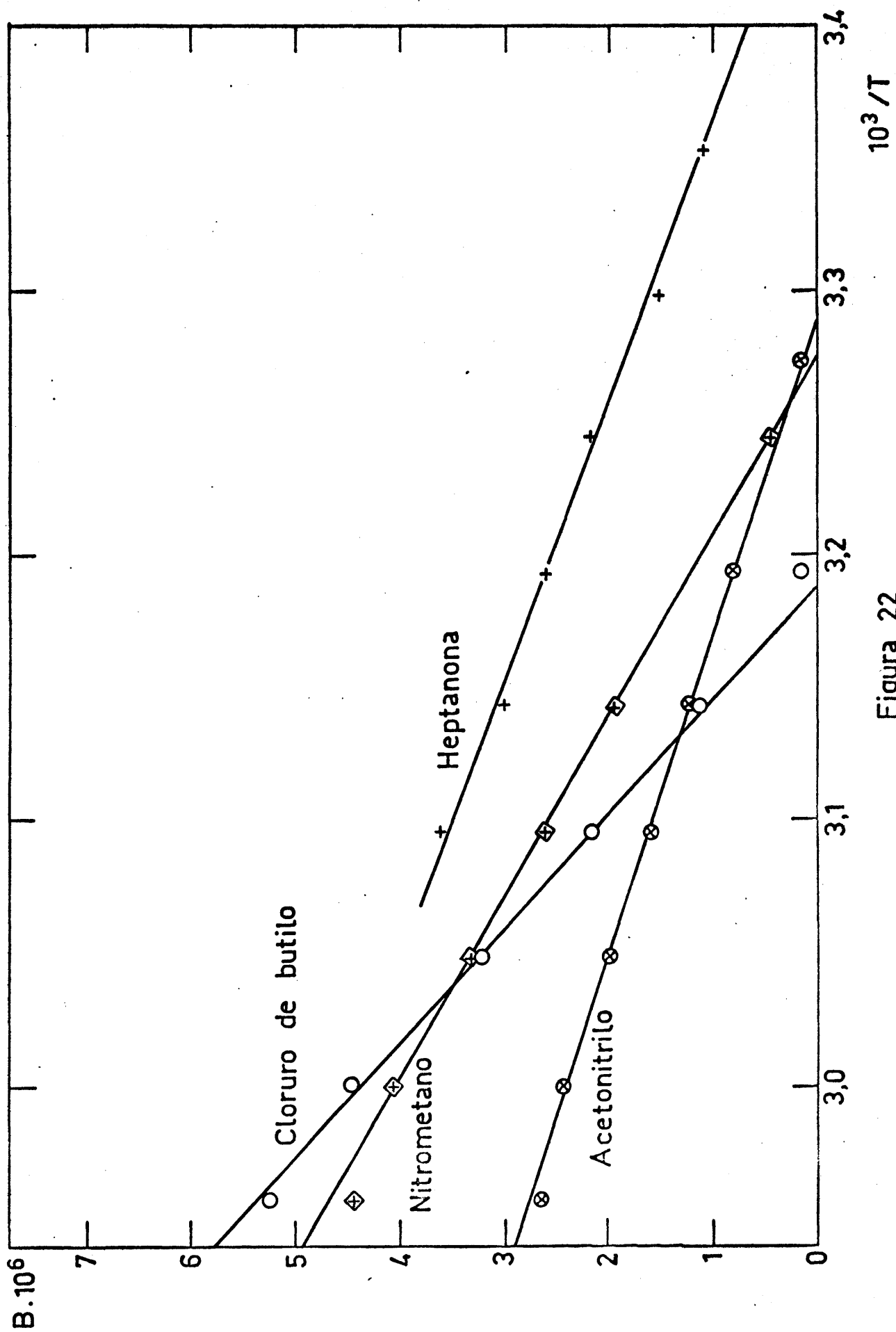


Figura 22

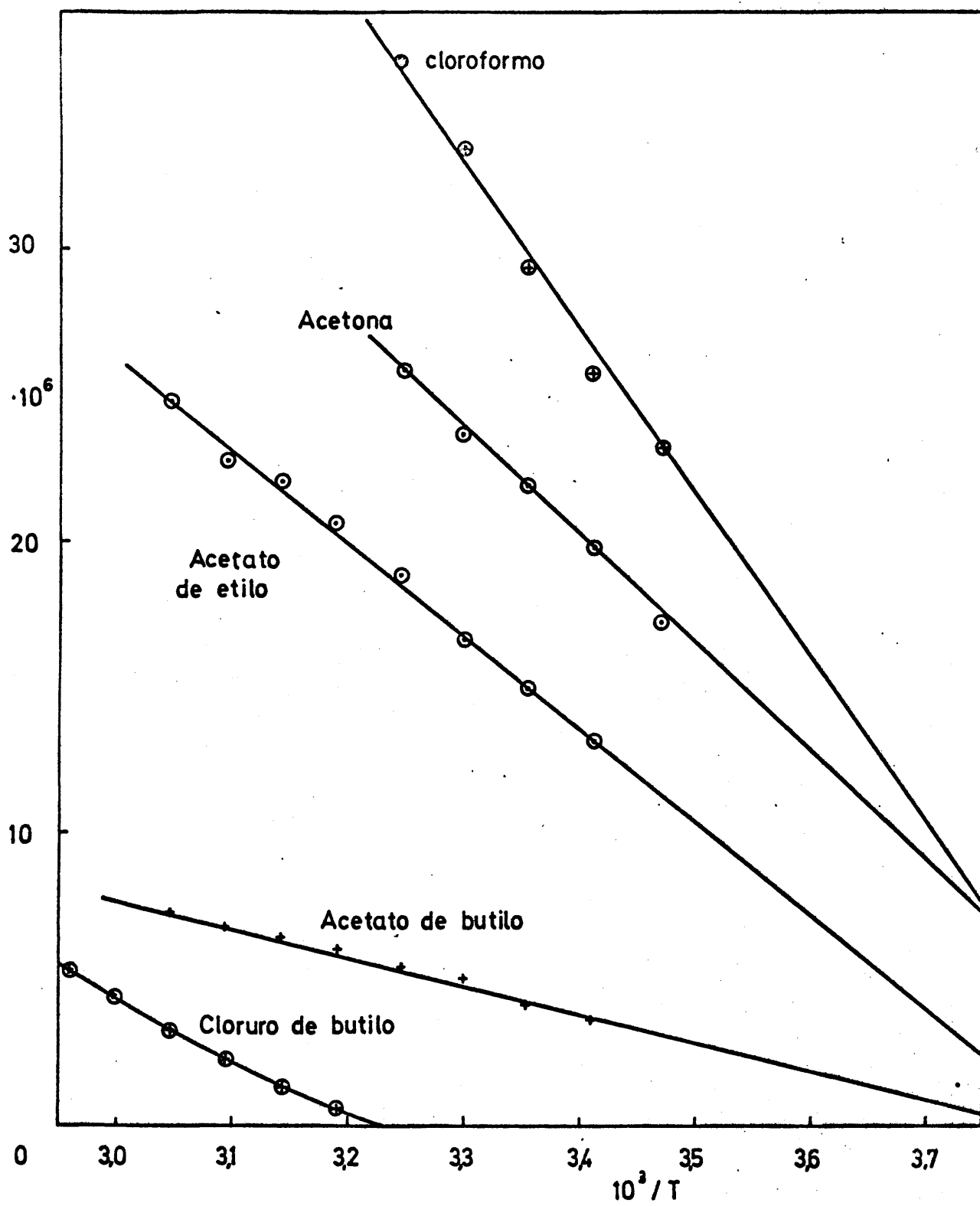


Figura 23

Kurata-Stockmayer-Roig:

$$\frac{\alpha^3 - \alpha}{g(\alpha)} = 1,276 \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{-3/2} \sqrt{MB_0} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (129)$$

En las figuras 24 a 36 pueden verse la representación del primer miembro de la igualdad frente a $1/T$. La extrapolación a ordenada nula nos da $T = \theta$, y las pendientes nos permiten hallar B_0 , valores tabulados en la tabla XX (los valores de B_0 son los medios para los distintos pesos moleculares).

4.- Valores del parámetro $\langle s^2 \rangle_0/M$.

En las figuras 37 y 38 se recogen los valores de $\langle s^2 \rangle_0/M$ en función de la temperatura y la naturaleza del disolvente. Como puede verse, dicho parámetro varía considerablemente (hasta en un 30%) tanto con el disolvente como con la temperatura. En términos generales, los malos disolventes muestran un valor bajo de $\langle s^2 \rangle_0/M$, y los buenos mucho más alto; en cuanto a la variación con la temperatura difiere mucho de unos a otros, sin aparente norma.

5.- Discusión.

En primer lugar cabe destacar la excelente concordancia de los datos experimentales con las teorías de Fixman y de Kurata-Stockmayer-Roig y su coincidencia numérica, que ya había sido señalada en trabajos teóricos²⁴.

El examen de estos ajustes nos lleva a señalar, como hecho destacado, la variación del parámetro $\langle s^2 \rangle_0/M$ con la temperatura y el disolvente. Es de particular importancia esta

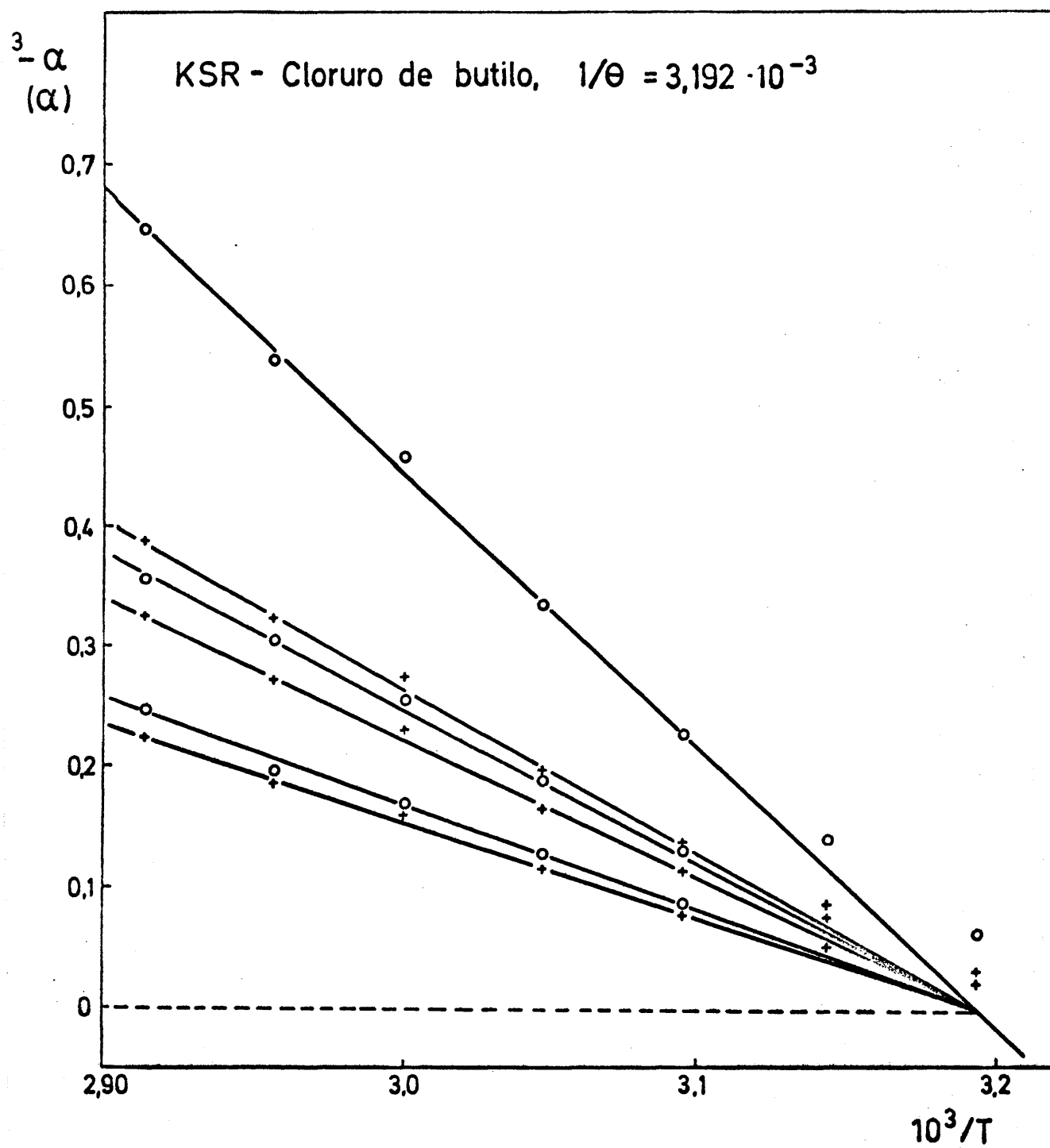


Figura 24

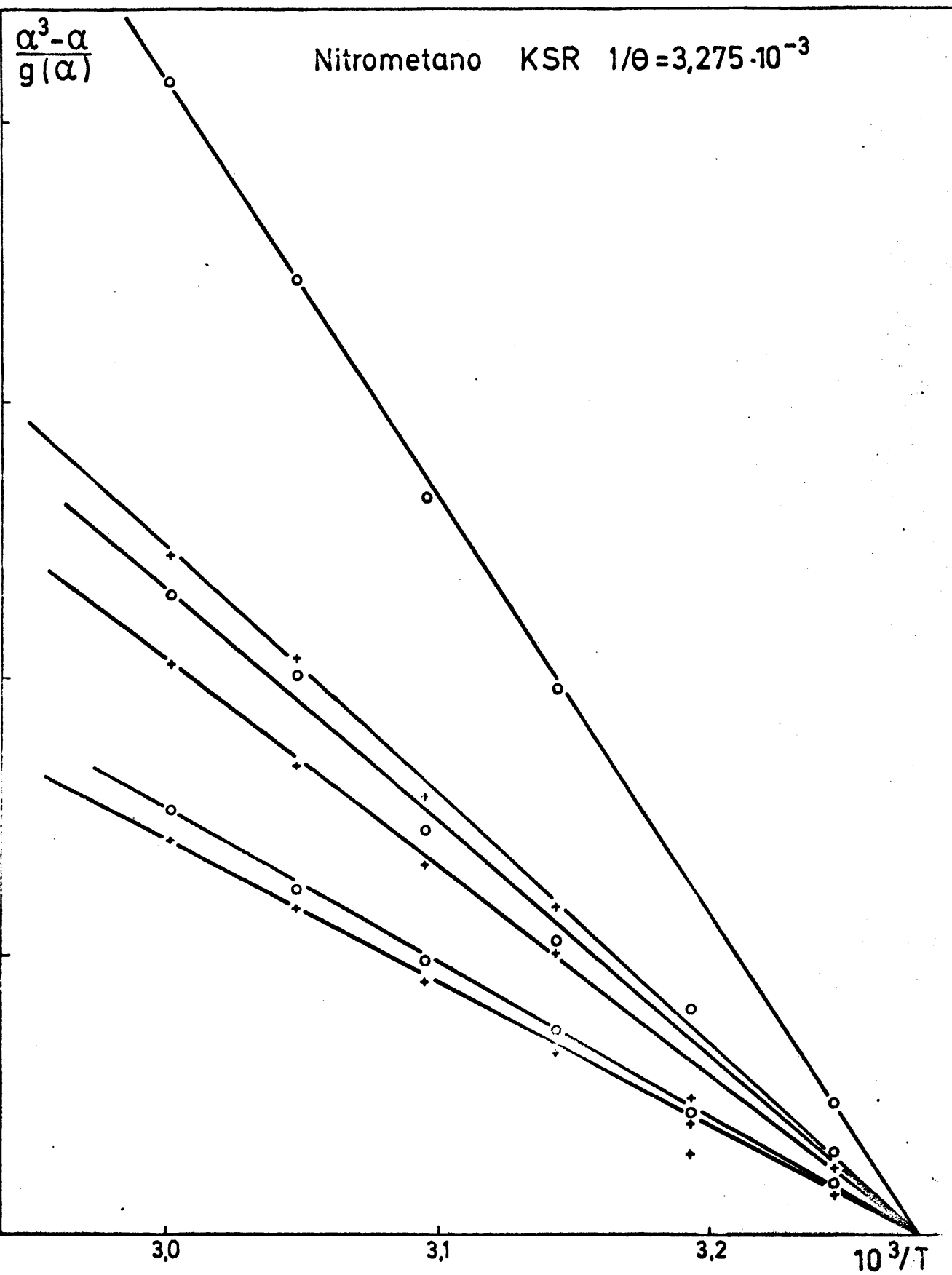


Figura 25

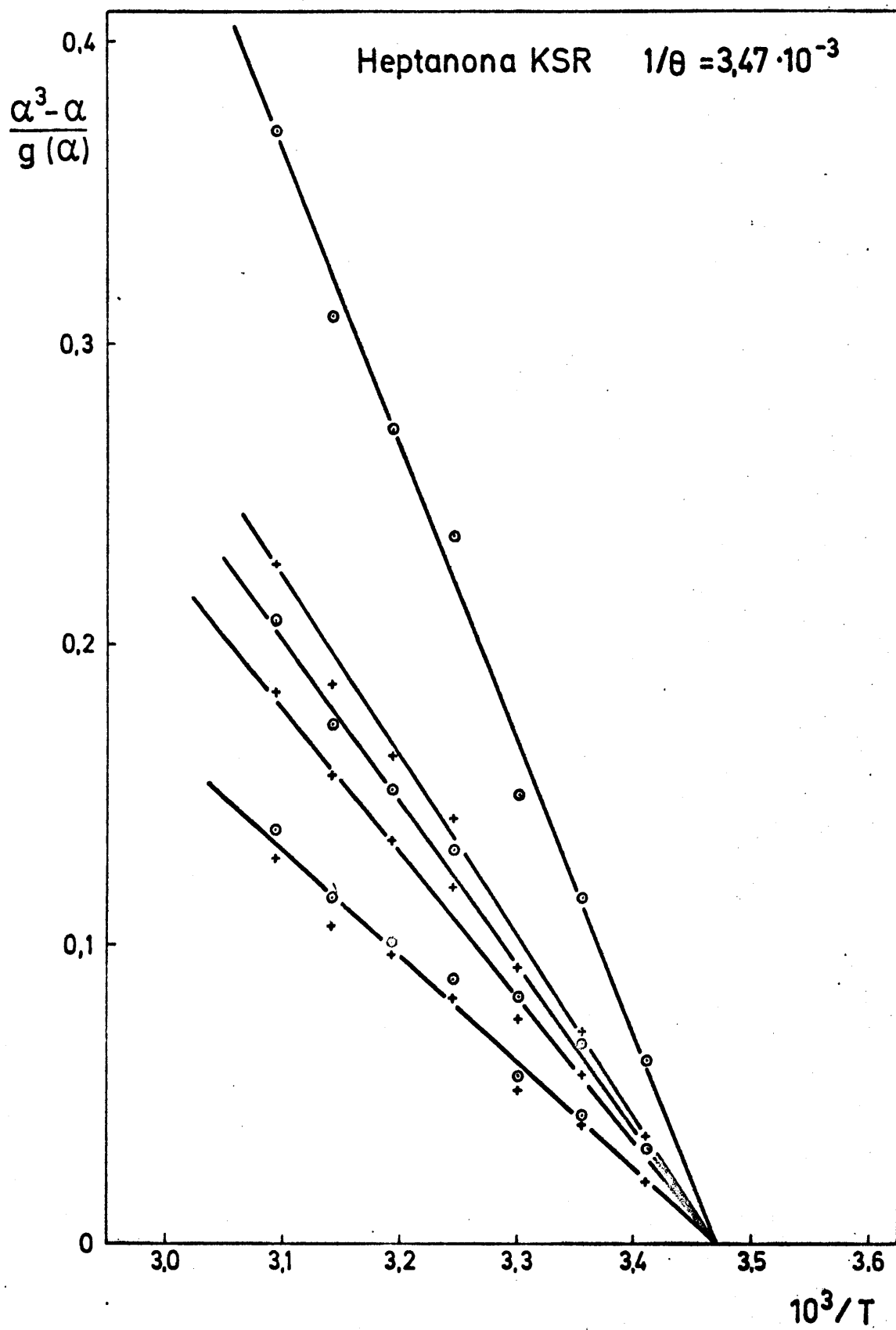


Figura 26

KSR Acetato de etilo

$1/\phi = 3,80 \cdot 10^{-3}$

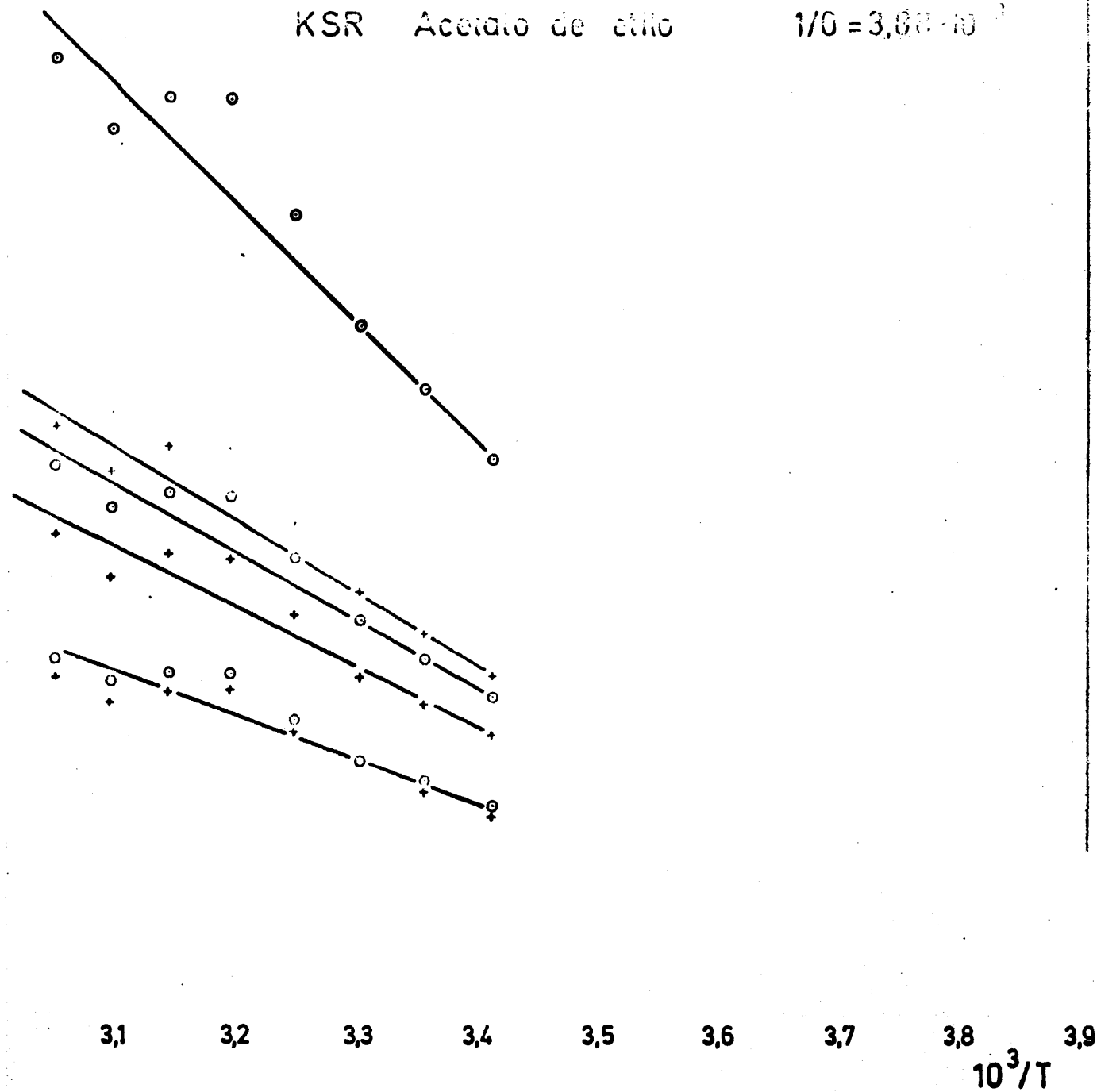


Figura 27

KSR Acetato de etilo

$$1/\phi = 3,88 \cdot 10^{-3}$$

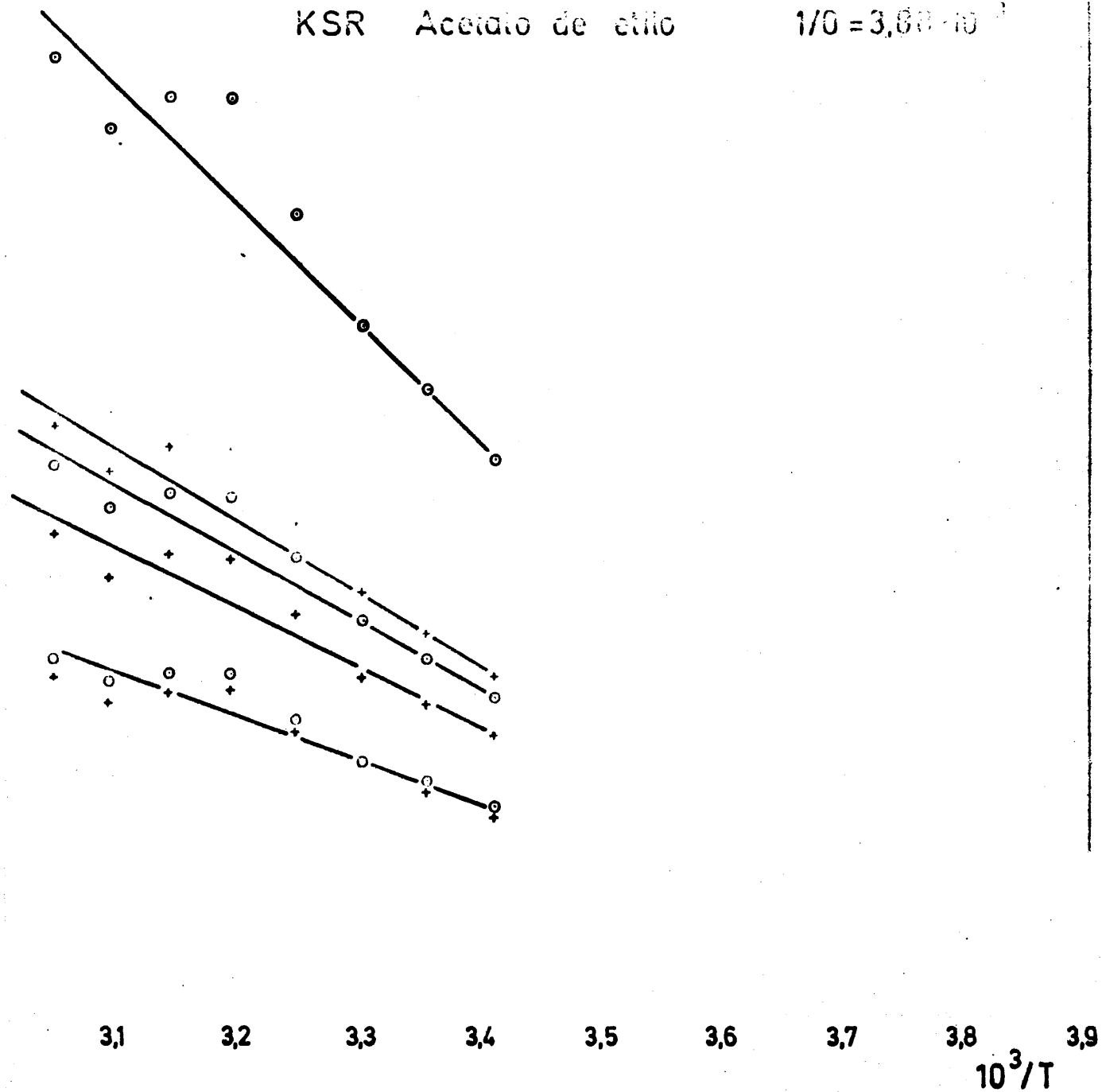


Figura 27

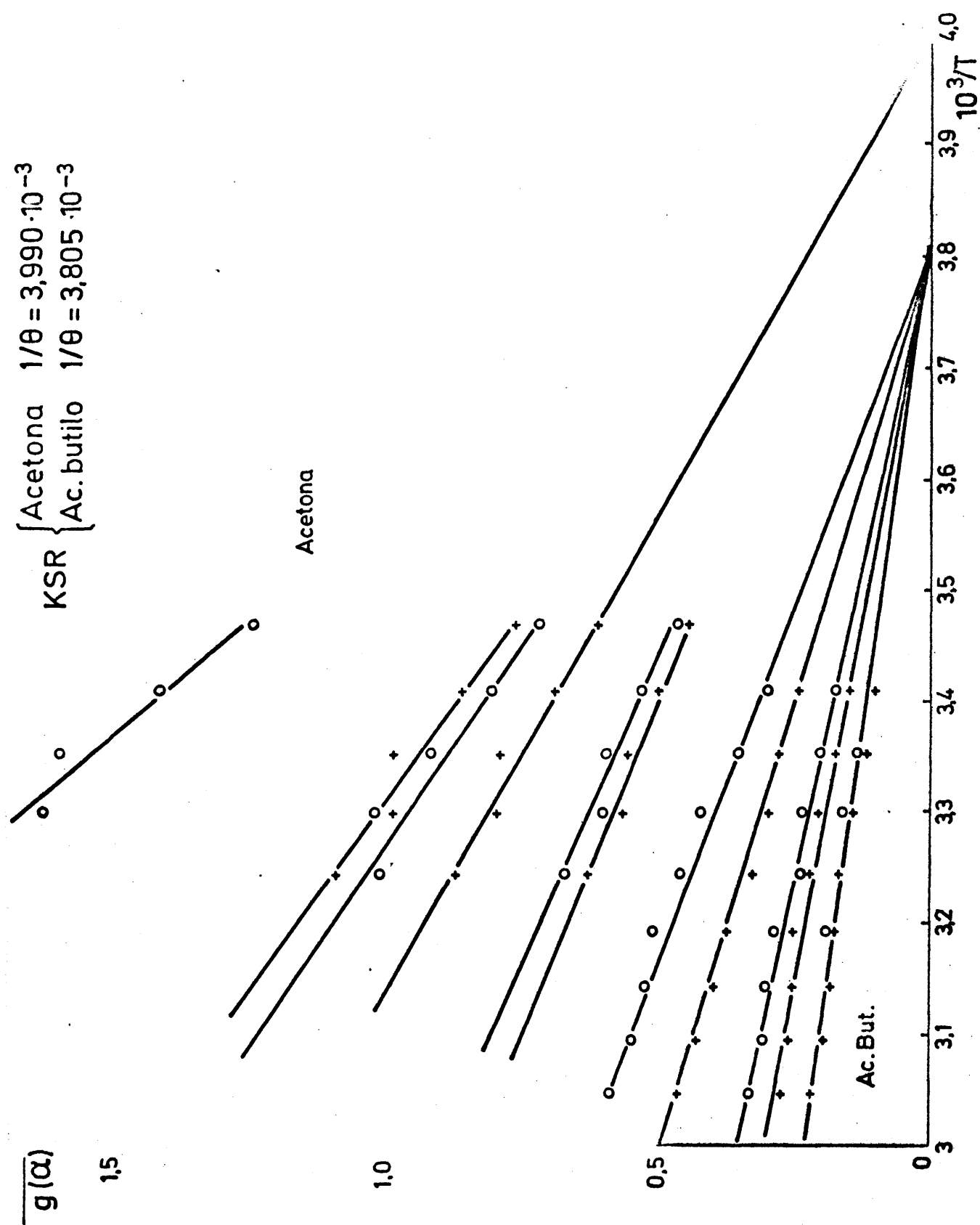


Figura 28

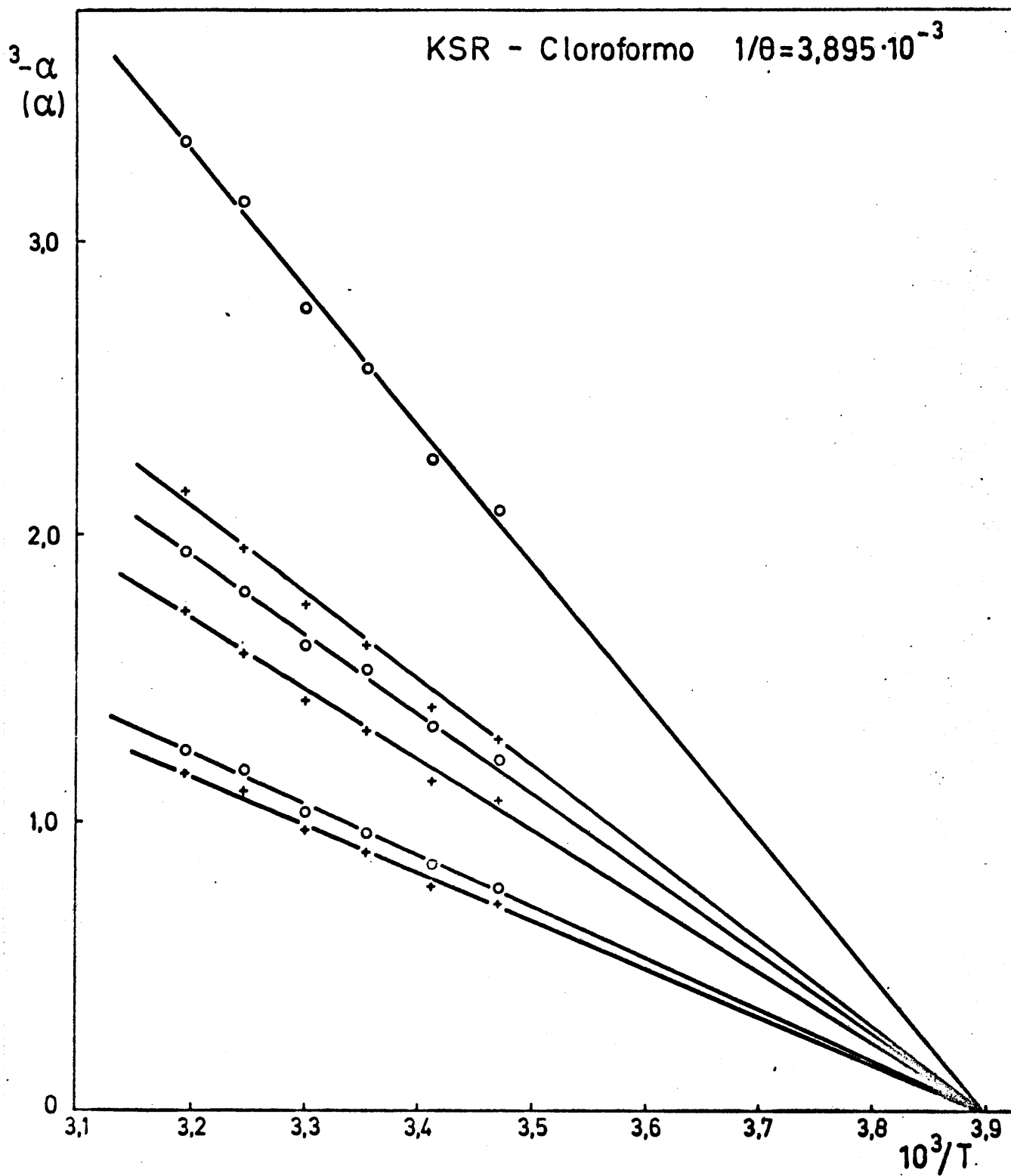


Figura 29

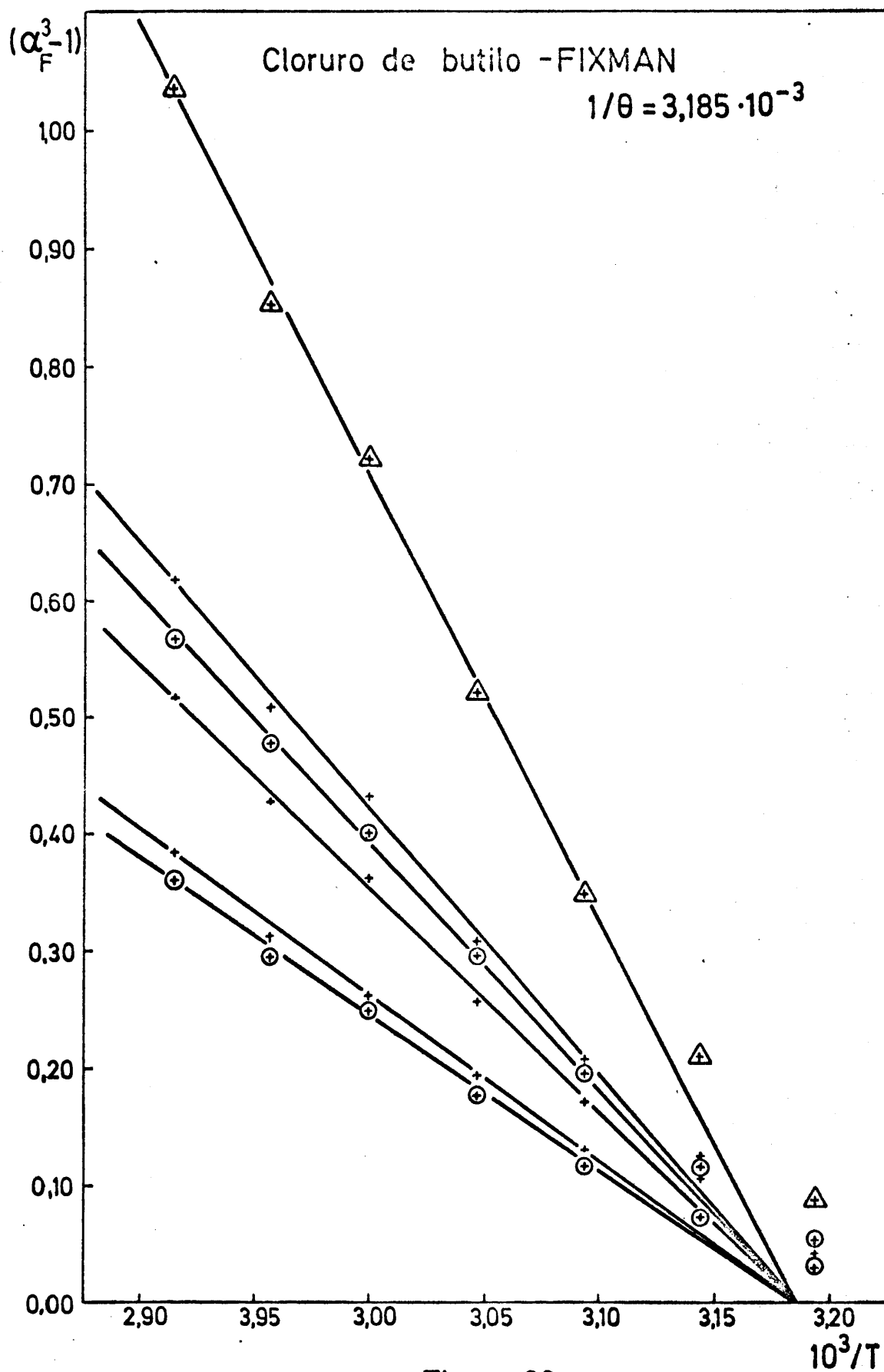


Figura 30

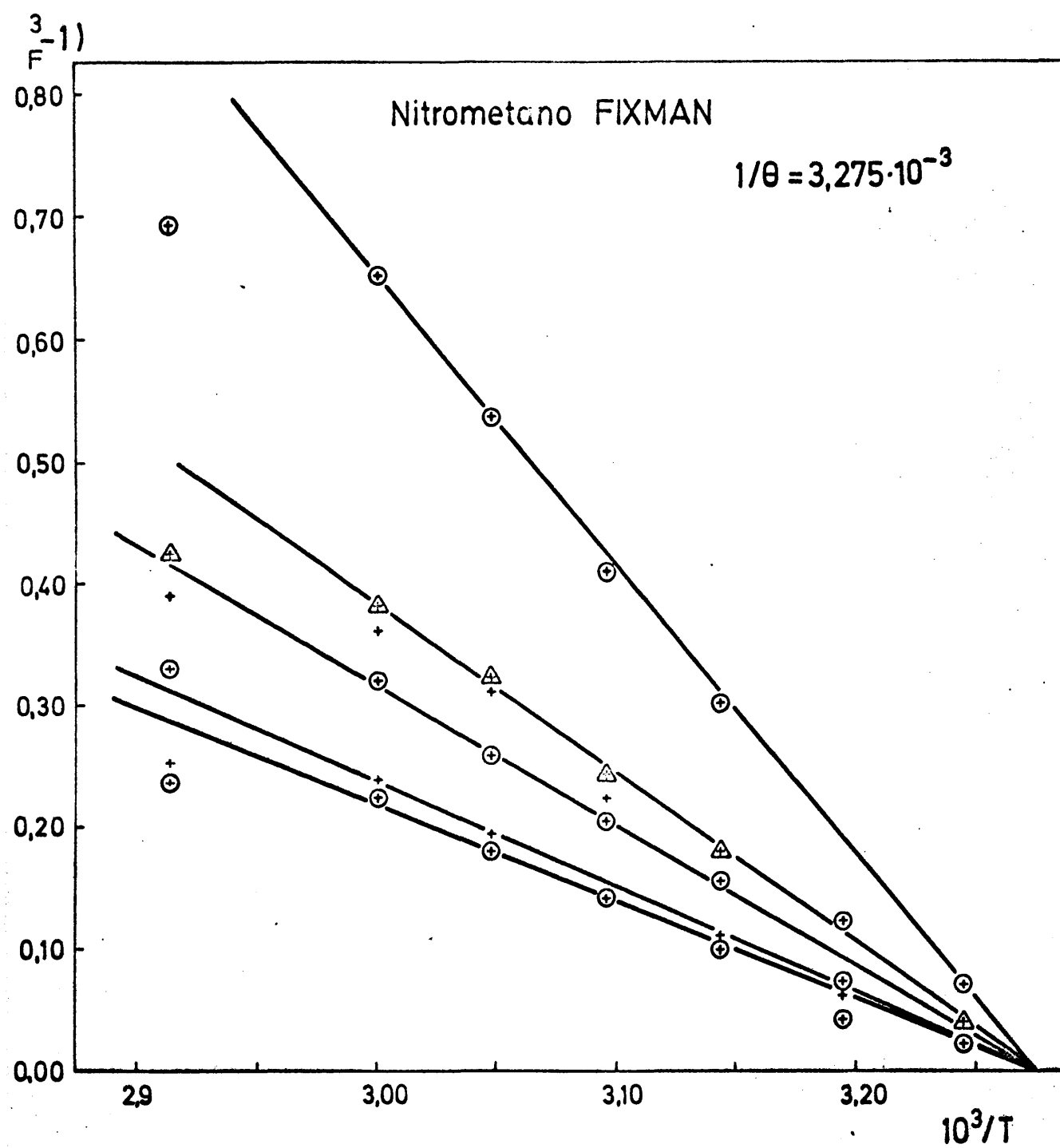


Figura 31

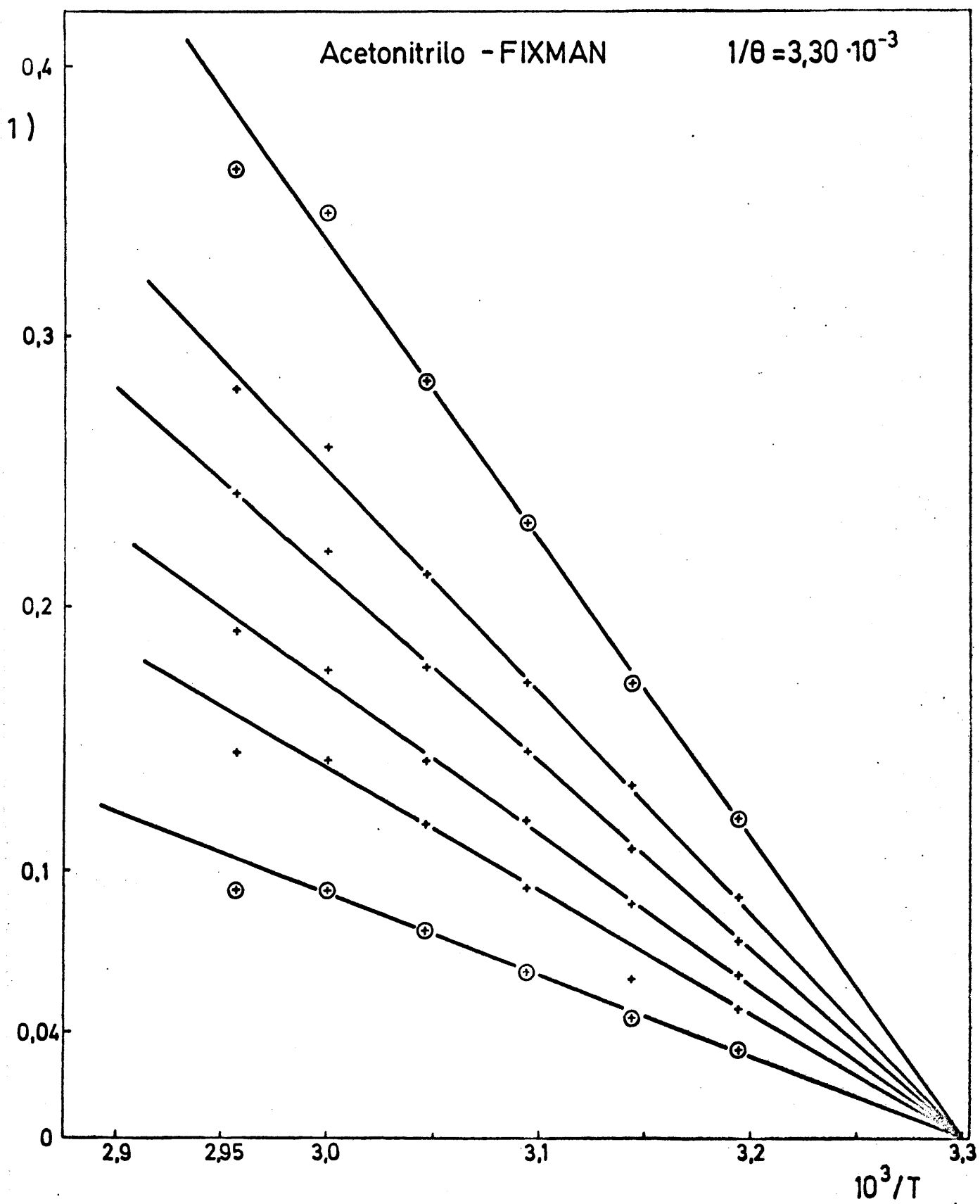


Figura 32

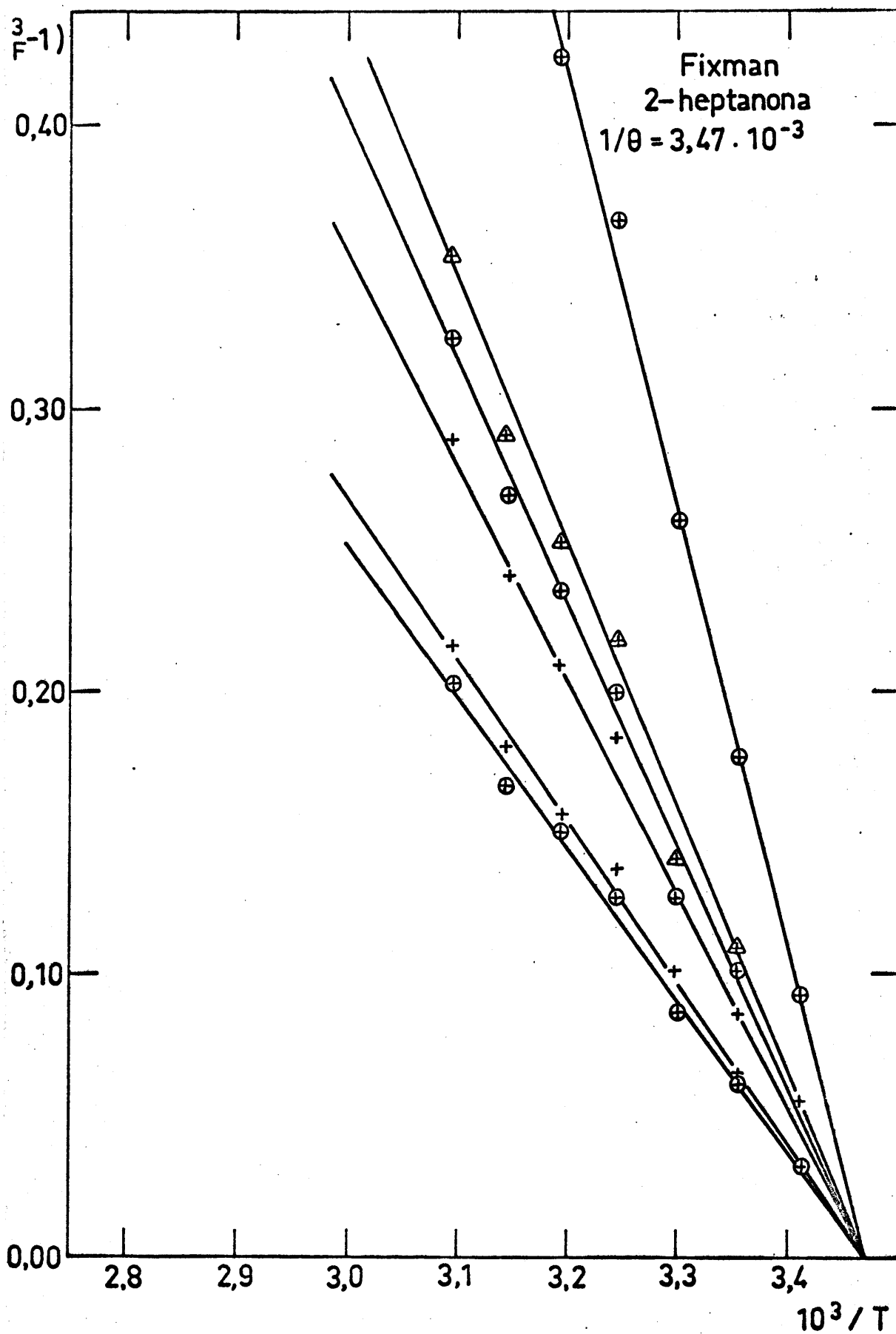


Figura 33

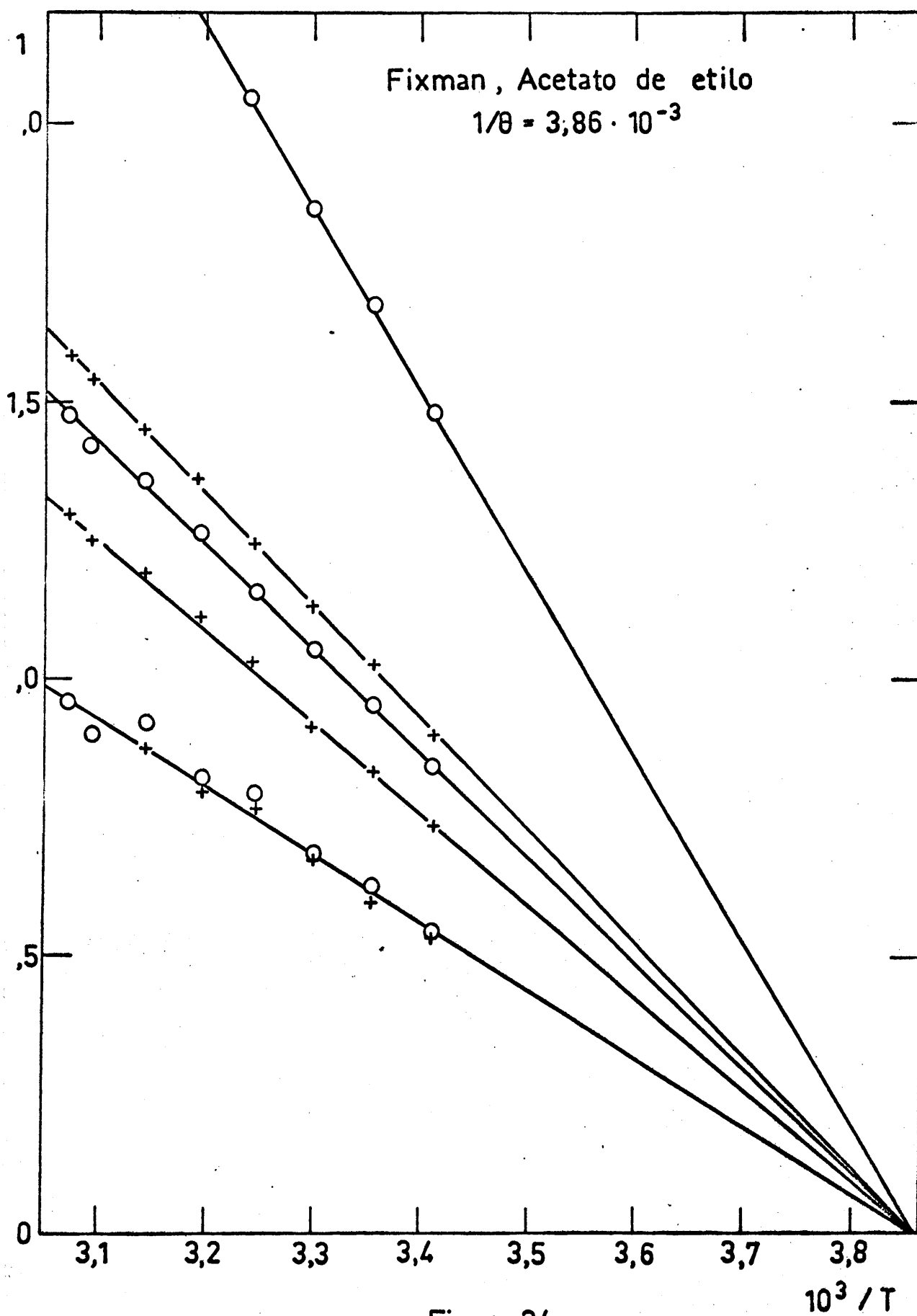
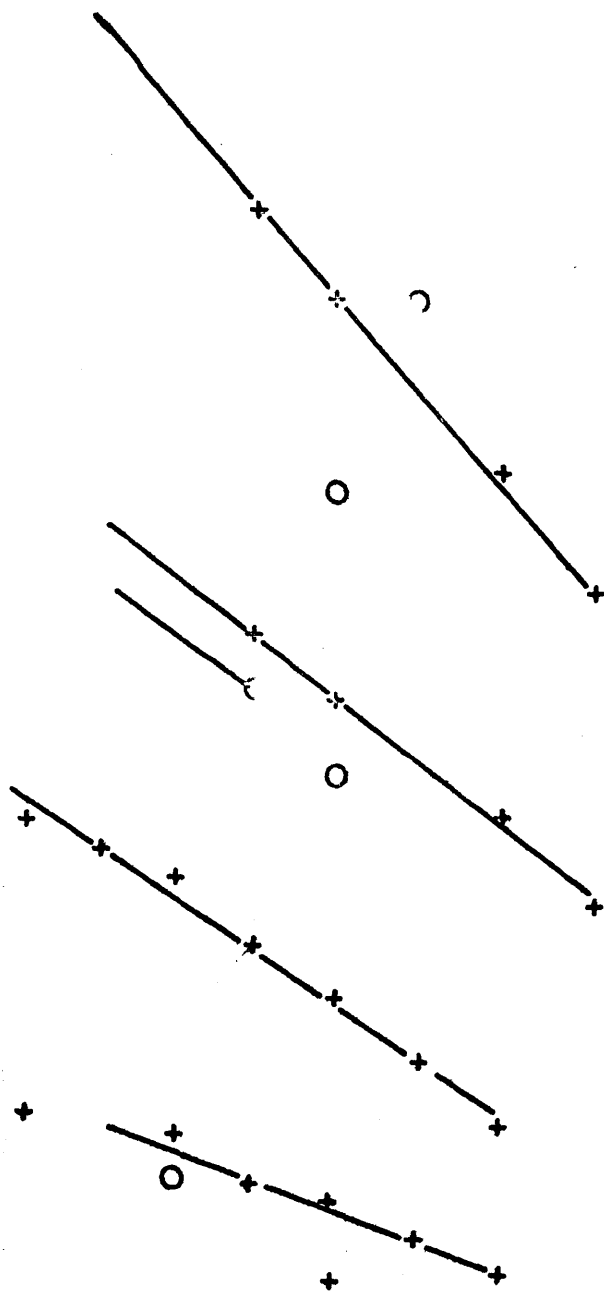


Figura 34

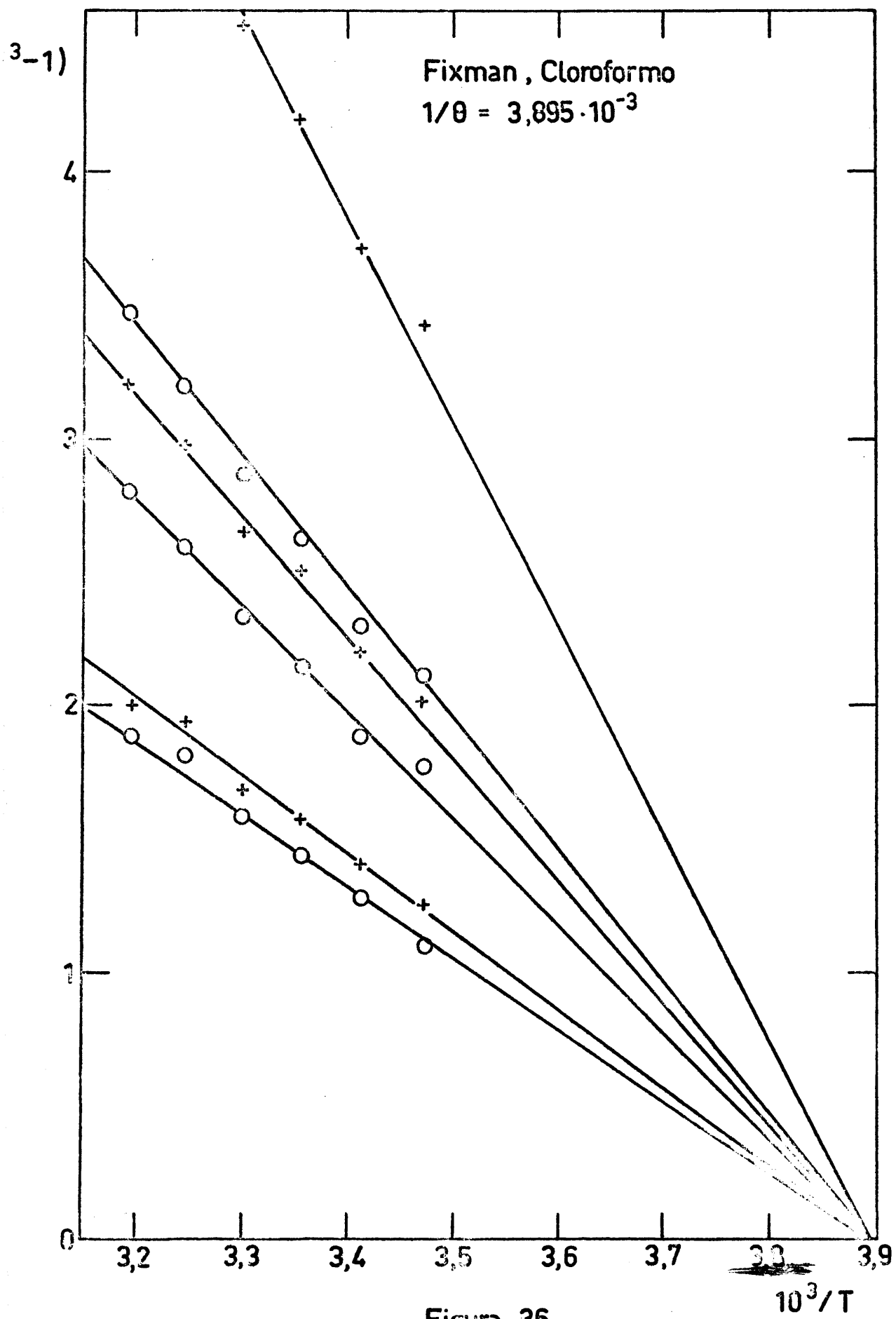
Acetona

Fixman $\left\{ \begin{array}{l} \text{Acetona } 1/\theta = 3,99 \cdot 10^{-3} \\ \text{Acet. but. } 1/\theta = 3,78 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$



Acetato de butilo

Figura 35



Acetona

6,5

60

50

55

50

Cloroformo

6

8

Acetato de butilo

Acetonitrilo

+

Heptanona

+

Cloruro de butilo

+

20

30

40

50

60

70

t (°C)



+

+

6,5

Acetona

Figura 38

6,0

Cloroformo

5,5

Acetato de butilo

5,0

Acetonitrilo

Heptanona

5,0

Cloruro de butilo

10

20

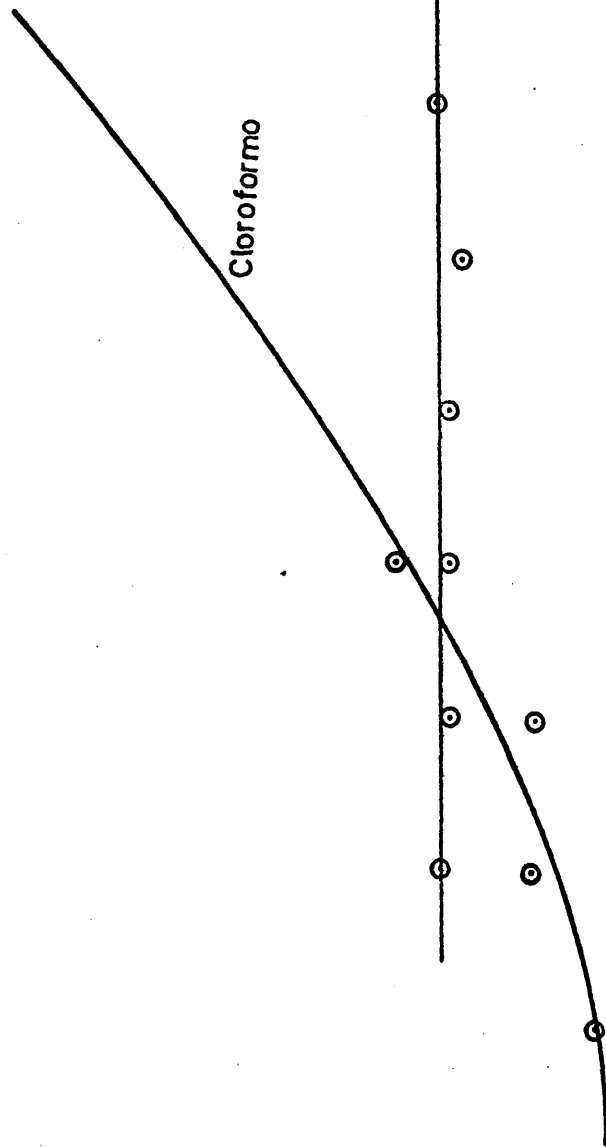
30

40

50

60

t (°C)



última dependencia, ya que hasta ahora se había dado por sentado que, salvo una pequeña y, a efectos prácticos, despreciable variación con la temperatura, este parámetro era constante e independiente del disolvente.

Todo el concepto de dimensiones no perturbadas descansa precisamente en este hecho. Recordemos que α^2 no es una magnitud experimental sino que se obtiene como $\langle s^2 \rangle / \langle s^2 \rangle_0$, en donde $\langle s^2 \rangle_0$ si es directamente medible, en una experiencia a la temperatura theta. Es práctica generalizada calcular el valor de α^2 como dicho cociente, tomando como $\langle s^2 \rangle_0$ el valor $\langle s^2 \rangle_\theta$. Sin embargo, dada la no constancia de $\langle s^2 \rangle_0 / M$, este procedimiento no es correcto. Por consiguiente, para buenos disolventes, en que es imposible medir en condiciones theta, no se puede determinar $\langle s^2 \rangle_0$, y por lo tanto los coeficientes de expansión α , excepto mediante el análisis de los datos de volumen excluido, y α se hace dependiente de la teoría utilizada y, por lo tanto, de su bondad. En este caso, parece, con bastante seguridad que la de Fixman y la de Kurata-Stockmayer-Roig se cumplen bien.

Precisamente este trabajo se ha emprendido con el objeto de analizar el volumen excluido y el segundo coeficiente del virial sin necesidad de medir en el punto θ . Si, efectivamente, existen estas variaciones, tales medidas serían superflúas.

En apoyo de la dependencia de estos valores de $\langle s^2 \rangle_0 / M$ con el disolvente están unas medidas de viscosidad intrínseca muy próximas al punto theta. En las figuras 39 y 40 pueden verse los valores de $\{\eta\} / \sqrt{M}$ frente a \sqrt{M} para el nitrometano, a 25,0°C, y el cloruro de butilo a 35,0 y 40,0°C. Según las teorías de la viscosidad intrínseca,⁴⁹

$$\{\eta\}_\theta = K_\theta \sqrt{M} \quad (130)$$

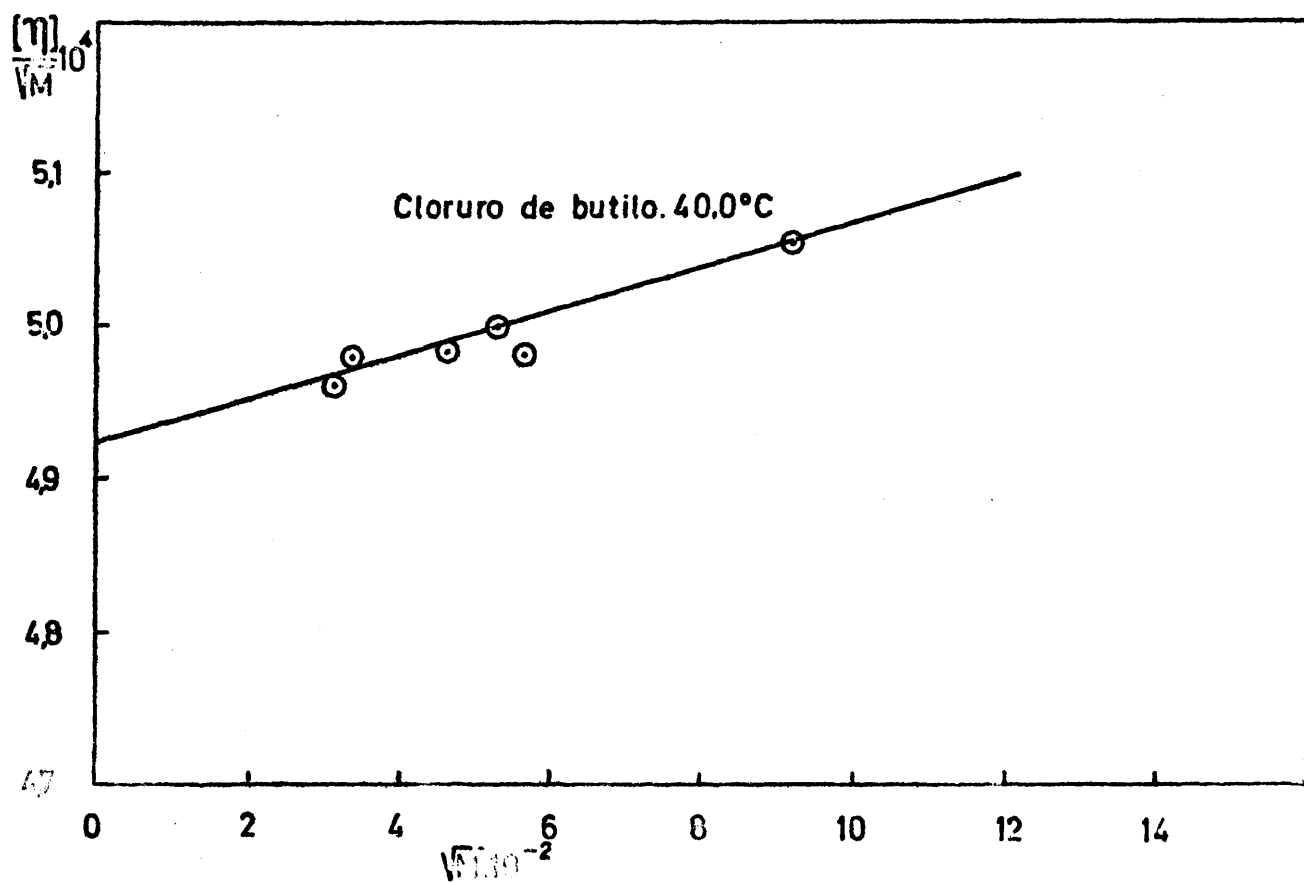
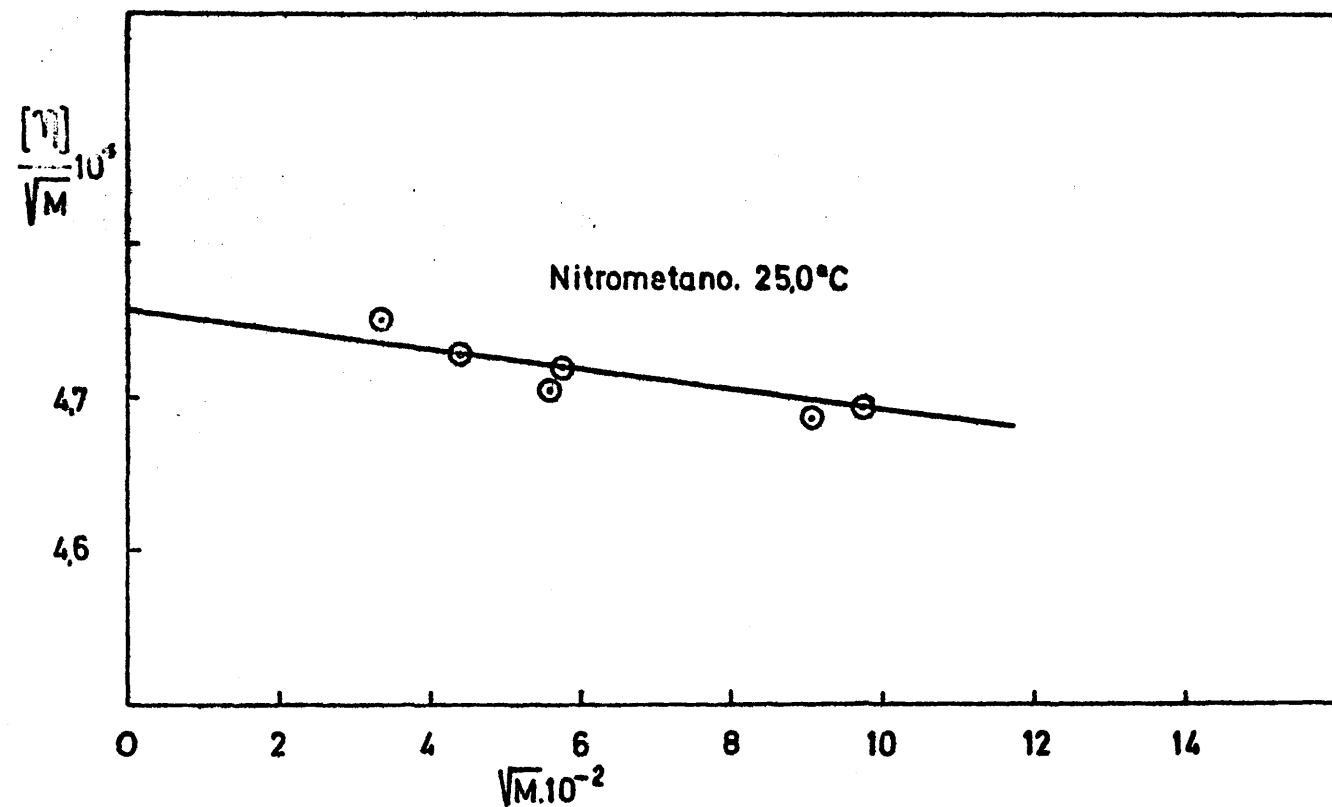


Figura 39

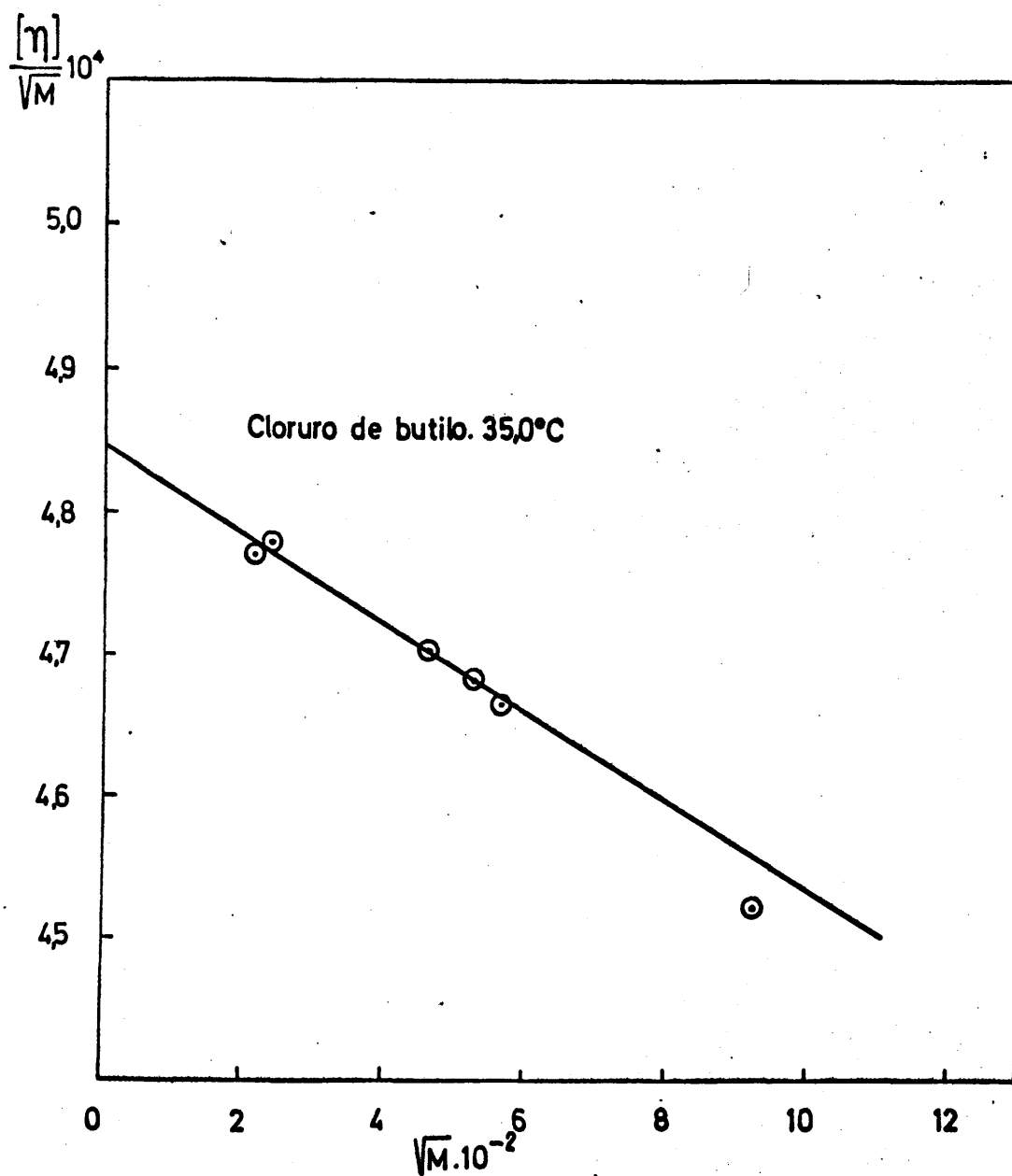


Figura 40

y

$$\frac{\{\eta\}_{\theta}}{\sqrt{M}} = K_{\theta} \quad (131')$$

de donde

$$\left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} = \frac{K_{\theta}}{2,87 \cdot 10^{21} \cdot 6^{3/2}} \quad (132)$$

En el punto theta, $\{\eta\}_{\theta}/\sqrt{M}$ debe ser constante. En el nitrometano y en cloruro de butilo (a 40,0°C) prácticamente lo son, mientras que a 35,0°C, francamente por debajo del punto theta, cambia el signo de la pendiente. En la tabla XXI pueden verse los valores aproximados de K_{θ} , que podemos aceptar, así como los de las dimensiones calculadas y las medidas por dispersión de luz.

TABLA XXI

Comparación de dimensiones por viscosidad y dispersión de luz

Disolvente	T, °C	$K_{\theta} \cdot 10^4$	$(\langle s^2 \rangle_0 / M)$	
			Viscosidad	d. de luz
Nitrometano	25,0	4,75	$5,12 \cdot 10^{-2}$	$5,08 \cdot 10^{-2}$
Cloruro butilo	40,0	5,00	$5,20 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$

Como puede verse, los valores son concordantes. Para que resultara el valor de $\approx 6,5 \cdot 10^{-2}$ de los buenos disolventes, que es del orden del que se encuentra en la bibliografía⁵¹, sería necesario un valor de K_{θ} del orden de $7 \cdot 10^{-4}$, totalmente alejado de la realidad.

Estos "efectos de disolvente" creemos hay que

atribuirlos a interacciones polares muy específicas, entre el disolvente y el soluto.

La existencia de estos dos valores de $\langle s^2 \rangle_0 / M$ puede ser consecuencia de una mayor o menor solvatación termodinámica de los eslabones dentro de la misma cadena, según se trate de un buen o mal disolvente. Es decir, si la interacción polímero-disolvente es más fácil en zonas de baja densidad de eslabones, la solvatación intermolecular será más efectiva que la intramolecular, dando lugar de $\langle s^2 \rangle_0 / M$ más bajo, como de hecho ocurre en malos disolventes.

La teoría de Flory (figuras 16 y 17) no se cumple salvo en las cercanías del punto theta, curvándose claramente las líneas al aumentar la bondad del disolvente.

Al tratar, ahora, de discutir las teorías de Yamakawa y de Ptitsyn, vemos que, debido a la forma matemática, es preciso tomar un valor a priori, de unos de los dos parámetros B ó $\langle s^2 \rangle_0 / M$. Frecuentemente se obtiene B a partir de las medidas del segundo coeficiente del virial en las proximidades de la temperatura theta; en este trabajo, sin embargo, deseamos prescindir de dichas medidas, imposible de hacer en los buenos disolventes, por lo que adoptamos el valor de $\langle s^2 \rangle_0 / M$ obtenido por la teoría de Kurata-Stockmayer-Roig. Haciéndolo así, observamos el mismo comportamiento que en la teoría de Flory: en las proximidades del punto theta se obtienen rectas que luego se curvan enseguida. La pendiente de todas estas rectas dan un valor de B . En las seis figuras 16, 17, 18, 19, 20 y 21 se han dibujado las tangentes iniciales con el valor de B obtenido por la teoría de Kurata-Stockmayer-Roig: es evidente que, cerca del punto theta las curvas son tangentes a estas rectas y luego no, lo

que nos confirma que Fixman y K-S-R describen correctamente el volumen excluido en todo el intervalo aquí explorado.

Cabría pensar que con otros valores de $\langle s^2 \rangle_0 / M$ las teorías de Ptitsyn y Yamakawa se cumplirían mejor, especialmente en los buenos disolventes. A estos efectos hemos recalculado la gráfica de Ptitsyn (figura 41 con valores del coeficiente de expansión calculado con $(\langle s^2 \rangle_0 / M) = 5,10 \cdot 10^{-2}$, valor correspondiente a los malos disolventes; como se ve, la concordancia es peor (véanse las pendientes iniciales). Resulta difícil pensar en otros valores de $(\langle s^2 \rangle_0 / M)$, ya que serían indudablemente extravagantes.

Antes de abandonar la discusión de las teorías, es interesante observar que en las de Flory, Yamakawa y Ptitsyn para los mejores disolventes (cloroformo, a temperaturas altas) los puntos parecen que tienden a situarse sobre una recta, especialmente en el caso de Ptitsyn (figura 21). Dicha recta, sin embargo, no tiene la pendiente correcta ni la ordenada en el origen (que da valores negativos!). En el caso de la teoría de Ptitsyn, la recta correspondiente al cloroformo, 40,0°C, tiene una pendiente que exigiría que el coeficiente de z (ecuación 124) fuera de 18,6 en lugar de 9,79; para estos buenos disolventes, α y z son grandes, y puede escribirse:

$$5,12\alpha^2 \approx 4,12 + (1 + 18,6z)^{2/3} \approx 5,12 + (18,6z)^{2/3}$$

$$\alpha^2 \approx 1 + 1,36 z^{2/3}$$

lo que daría un valor límite ($z \rightarrow \infty$) de

$$\alpha^3 \rightarrow 1,36 z$$

que debe compararse con la ecuaciones:

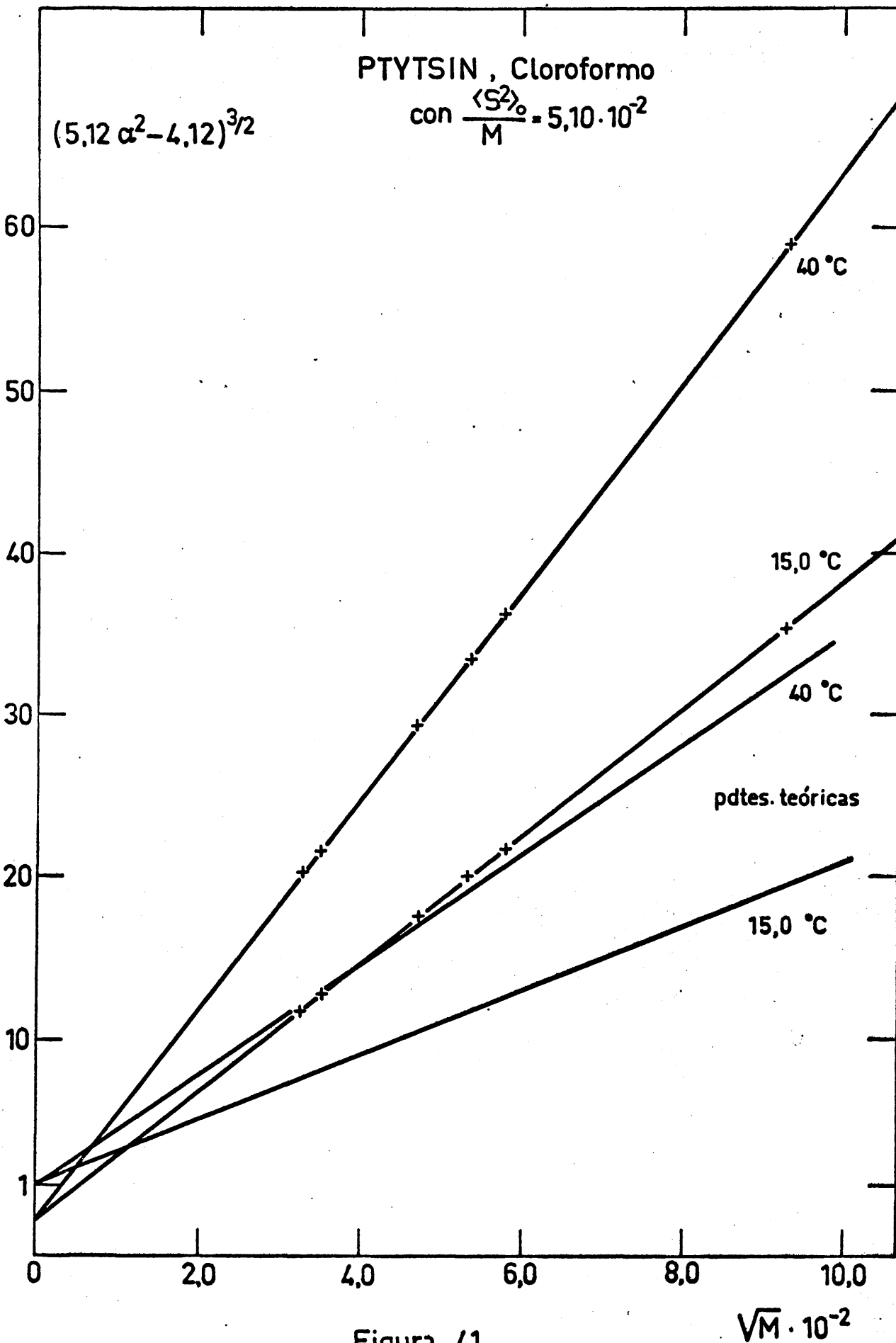


Figura 41

Fixman	$\alpha^3 \rightarrow$	1,914 z
Kurata-Stockmayer-Roig	$\alpha^3 \rightarrow$	1,965 z
Ptitsyn	$\alpha^3 \rightarrow$	0,845 z
Flory-Fisk	$\alpha^3 \rightarrow$	0,648 z

En la tabla XXII damos los valores que creemos óptimos de los parámetros θ , B_o y $\langle s^2 \rangle_o / M$ junto con los bibliográficos.

TABLA XXII

Disolvente	$\theta(^{\circ}\text{C})$		$B_o \cdot 10^6$	$(\langle s^2 \rangle_o / M) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$	
	Este trabajo	Bibliog.		Este trabajo	Bibliog.
Cl. butilo	40,8	35,4 ⁵²	7,40	5,0345	
Nitrometano	32,2	-	4,78	5,0854	
Acetonitrilo	29,9	30,0 ⁵³	2,74	5,1186	
2-heptanona	15,0	$\approx 11,0$ ⁵⁴	3,29	5,0589	6,81
Ac. butilo	- 8,6	-20,0 ⁵⁵	3,60	5,6897	a 25,0°C
Ac. etilo	-14,0	≈ -98 ⁵⁶	12,20	6,5587	
Cloroformo	-16,4	-273 ⁵⁷	21,90	6,2484	
Acetona	-22,5	-55 \pm 10 ⁵⁸	18,20	6,3937	

Es interesante la comparación de nuestros valores de $\langle s^2 \rangle_o / M$ con los bibliográficos. Para los malos disolventes, nuestros valores difieren muy sustancialmente del bibliográfico, $6,81 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Como este último ha sido medido en condiciones theta y en nuestra aplicación de cualquiera de las teorías del volumen excluido no se ve como la recta experimental pueda dar una ordenada en el origen un 30% más alta, debemos concluir que las causas de las desavenencias son:

1°) La estereoregularidad de las muestras, no controlada ni especificada en la Bibliografía. En este trabajo, por el contrario, nuestros polímeros poseen una estereoregularidad cuidadosamente controlada y son predominantemente sindiotácticos, lo que los hace diferentes de los preparados convencionalmente.

2°) Nuestras muestras poseen una distribución muy estrecha de pesos moleculares, contrariamente a los trabajos de la Bibliografía; puesto que la dependencia del peso molecular no es lineal, sin duda la distribución del polímero posee una apreciable influencia.

En cambio, los buenos disolventes nos dan valores $\langle s^2 \rangle_0 / M$ que se aproximan a los Bibliográficos; esto, creemos, es una coincidencia, puesto que el valor experimental ha sido determinado en condiciones próximas a theta (θ).

Finalmente, antes de abandonar la discusión de las dimensiones no perturbadas debemos explicar por qué éstas varían tanto con el disolvente, y, a veces, con la temperatura.

En cuanto a la temperatura theta, observamos (Tabla XX) en primer lugar, la concordancia entre los métodos de Fixman y Kurata-Stockmayer-Roig, como era de esperar. La que existe entre las líneas segunda y tercera es natural, pues ambas utilizan exactamente la misma ecuación, expresada de dos formas diferentes. Cuanto mejor es el disolvente, mayor es la incertidumbre en el valor de la temperatura theta, ya que hay que llevar la extrapolación a puntos muy lejanos. La incertidumbre con que se estiman es muy grande.

Si comparamos con la Bibliografía, observamos, en

primer lugar, dos aspectos notorios: la gran dispersión de valores, incluso en malos disolventes medidos en el propio punto theta, método que, indudablemente es el mejor, y los valores extravagantes que se obtienen en algunos casos, especialmente con buenos disolventes (véase, vgr., el clororformo).

La mayor parte de los valores Bibliográficos son antiguos y, a nuestro juicio, los dos hechos señalados se deben a las siguientes causas, en orden importancia decreciente:

1º) La influencia de la estereoregularidad, análoga a la señalada para las dimensiones no perturbadas, especialmente para los malos disolventes.

2º) El defectuoso análisis del problema del volumen excluido, mediante teorías que hemos visto que no se cumplen, como la de Flory, ampliamente utilizada hace unos años. En los buenos disolventes, este es el único camino para la estimación de la temperatura theta y, como la extrapolación se hace a puntos muy lejanos, cualquier desviación de la línea teórica se traduce en valores disparatados .

3º) La influencia de la distribución de pesos moleculares, análogamente a lo dicho antes.

Veamos ahora el parámetro B. En apoyo de Berry, y en contra de Yamakawa⁵⁹ vemos que nuestros valores de B, obtenidos exclusivamente de las teorías del volumen excluido, son lineales con $1/T$ en todo el intervalo estudiado, y en todos los disolventes, lo que parece indicar que se cumple la ecuación (127), a pesar de no existir base teórica alguna en su apoyo. En cuanto a los valores de B_0 , no existen datos bibliográficos, por lo que

no es posible efectuar comparación alguna.

II. El segundo coeficiente del virial.

1.- Comparación de las teorías del segundo coeficiente del virial con las del volumen excluido.

1.1.- Malos disolventes.

En primer lugar, trataremos de analizar los datos del segundo coeficiente del virial independientemente de los del volumen excluido, para lo cual es necesario adoptar alguna de las teorías mencionadas para $F'(z)$. Para independizarnos de cualquier modelo aproximado, tomemos la teoría rigurosa, a sabiendas que sólo se cumplirá para malos disolventes y a temperaturas próximas a la theta. Como ya hemos indicado, en este trabajo se pretende realizar un análisis basado en los datos fuera de la temperatura theta, pero este aspecto es suficientemente interesante para detenernos en él.

Sustituyendo los valores de z y $F'(z)$, (ecuaciones (37) y (59) y de las constantes universales, queda que:

$$A_2 = 1,3415 \cdot 10^{25} B \left| 1 - 2,865 \frac{B}{(\langle s^2 \rangle_0 / M)^{3/2}} \sqrt{M} + \dots \right| \quad (133)$$

La representación gráfica de A_2 en función de \sqrt{M} debe dar una recta en las proximidades del punto theta, es decir, cuando los términos en z^2 y superiores sean despreciables, ya que B es función sólo de la temperatura. Además, debe complicarse la relación:

$$\frac{A_2 \sqrt{M}}{z} = 1,3415 \cdot 10^{25} \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} F'(z) \quad (136)$$

y que, en el límite $z \rightarrow 0$ adopta la forma asintótica rigurosa:

$$\frac{A_2 \sqrt{M}}{z} = 1,3415 \cdot 10^{25} \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} |1 - 2,865 z| \quad (137)$$

Puesto que los malos disolventes tienen todos prácticamente el mismo valor de $\langle s^2 \rangle_0 / M$, todos ellos deben caer en la misma curva que tiende asintóticamente a una recta inicial, como puede verse en la figura 44, en la que se han utilizado los valores de z obtenidos del volumen excluido. Sin embargo, ni la ordenada en el origen, ni la pendiente son las correctas, como puede verse en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV

Ordenada en el origen y pendientes de las curvas $A_2 \sqrt{M}/z$ versus z (malos disolventes).

	Hallada	Calculada por ecuación (137)	Factor
Ordenada origen	0,600	0,155	3,85
Pendiente	-6,60	-0,455	3,81

Evidentemente, los valores de z del volumen excluido son excesivamente altos para que se cumpla la ecuación (137), y precisamente por el mismo, 3,80-3,85 de antes, dentro de la mayor dispersión de los puntos.

En la figura 45 puede verse la misma representación, con los valores de z calculados a partir de los B procedentes del segundo coeficiente del virial, A_2 , y hallados mediante

0.8

$A^2 \cdot 10^4$

0.6

Pdte.
teórica

0.4

0.2

0

2

4

6

8

$\sqrt{M} \cdot 10^{-2}$

Acetonitrilo 50 °C

-Heptanona 25 °C

Pdte.
teórica

Acetonitrilo 40,0 °C

Pdte.
teórica

2-Heptanona 20,0 °C

igura

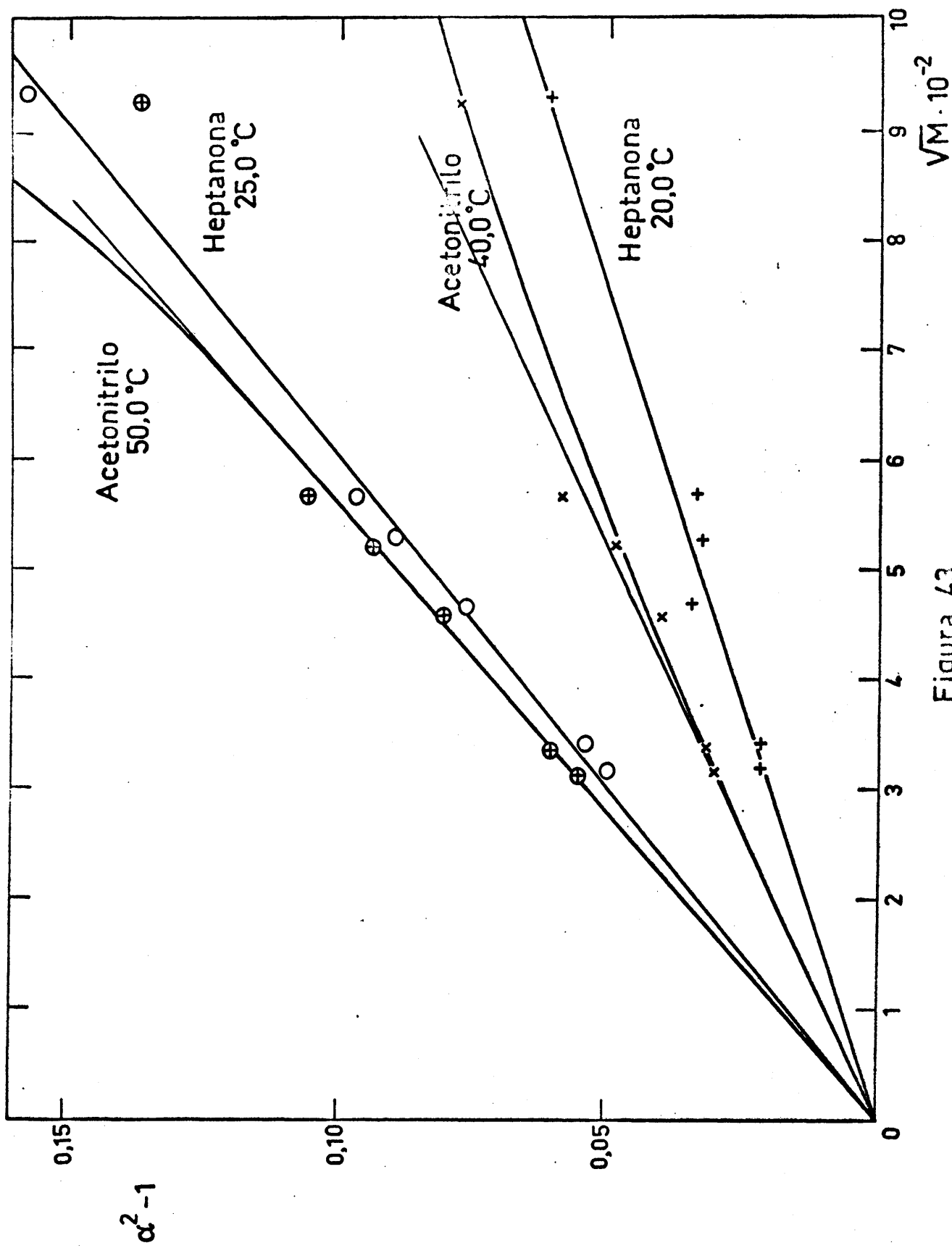
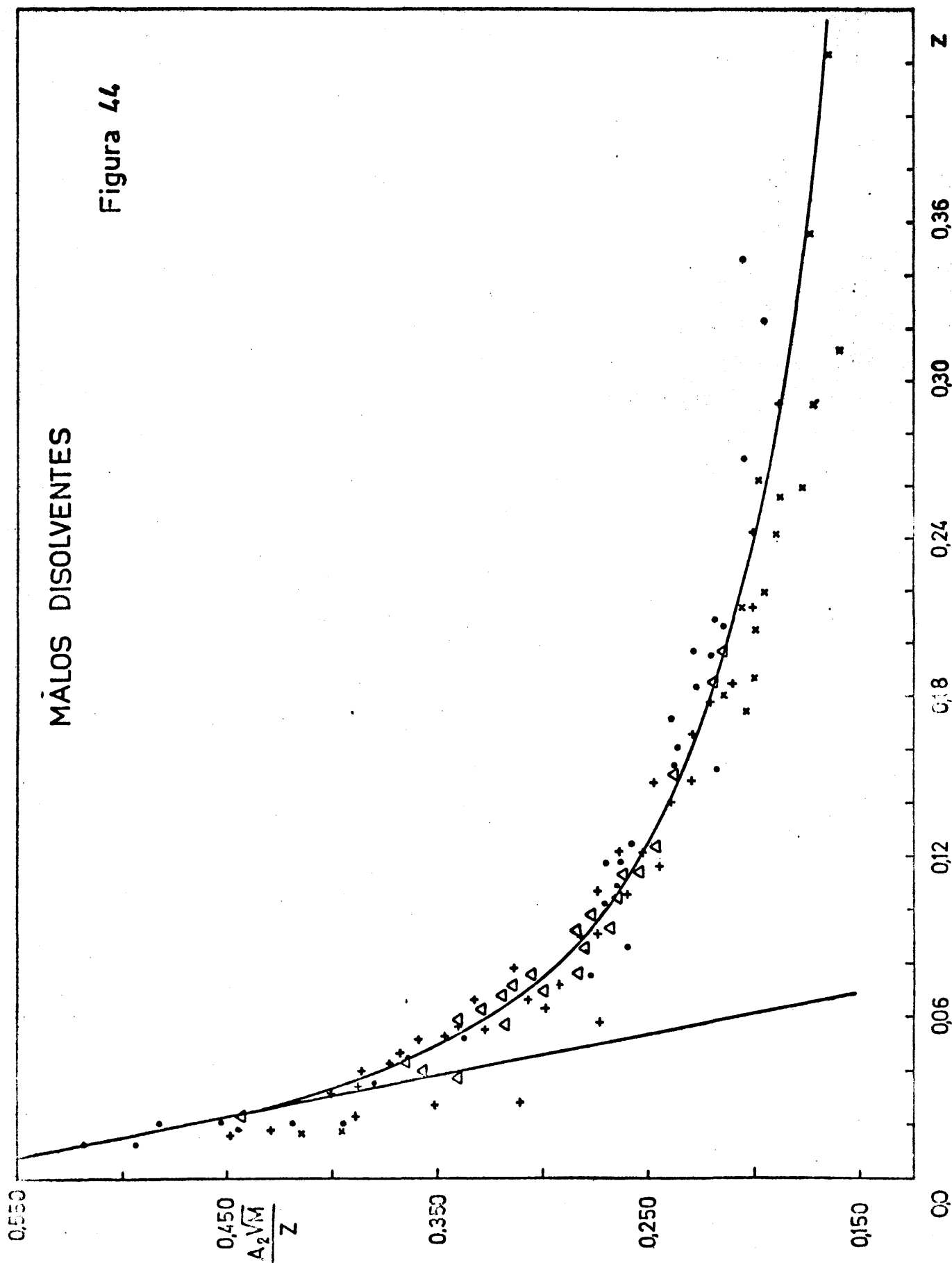


Figura 43

MÁLOS DISOLVENTES

Figura 44



MALOS DISOLVENTES

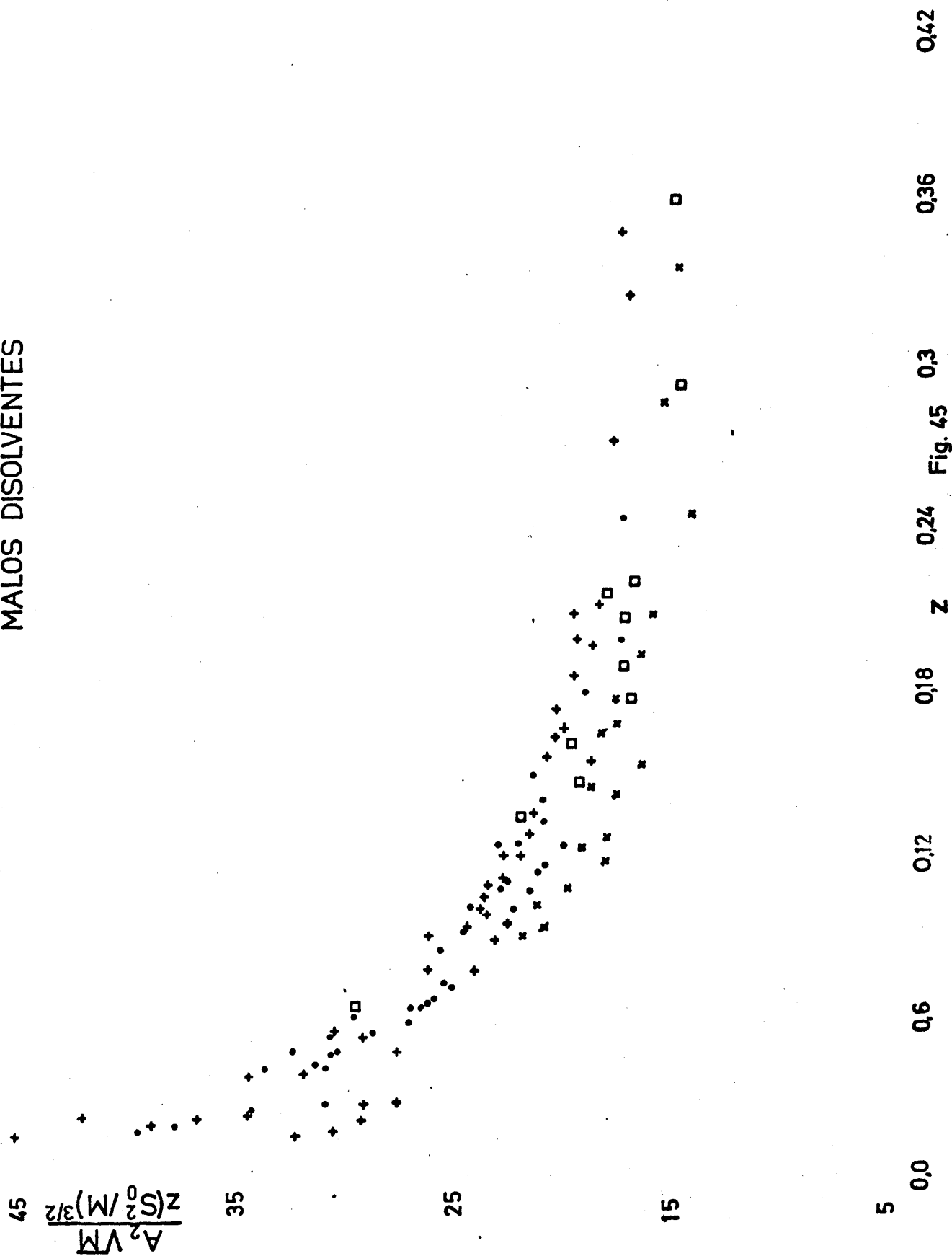


Fig. 45

MALOS Y BUENOS DISOLVENTES

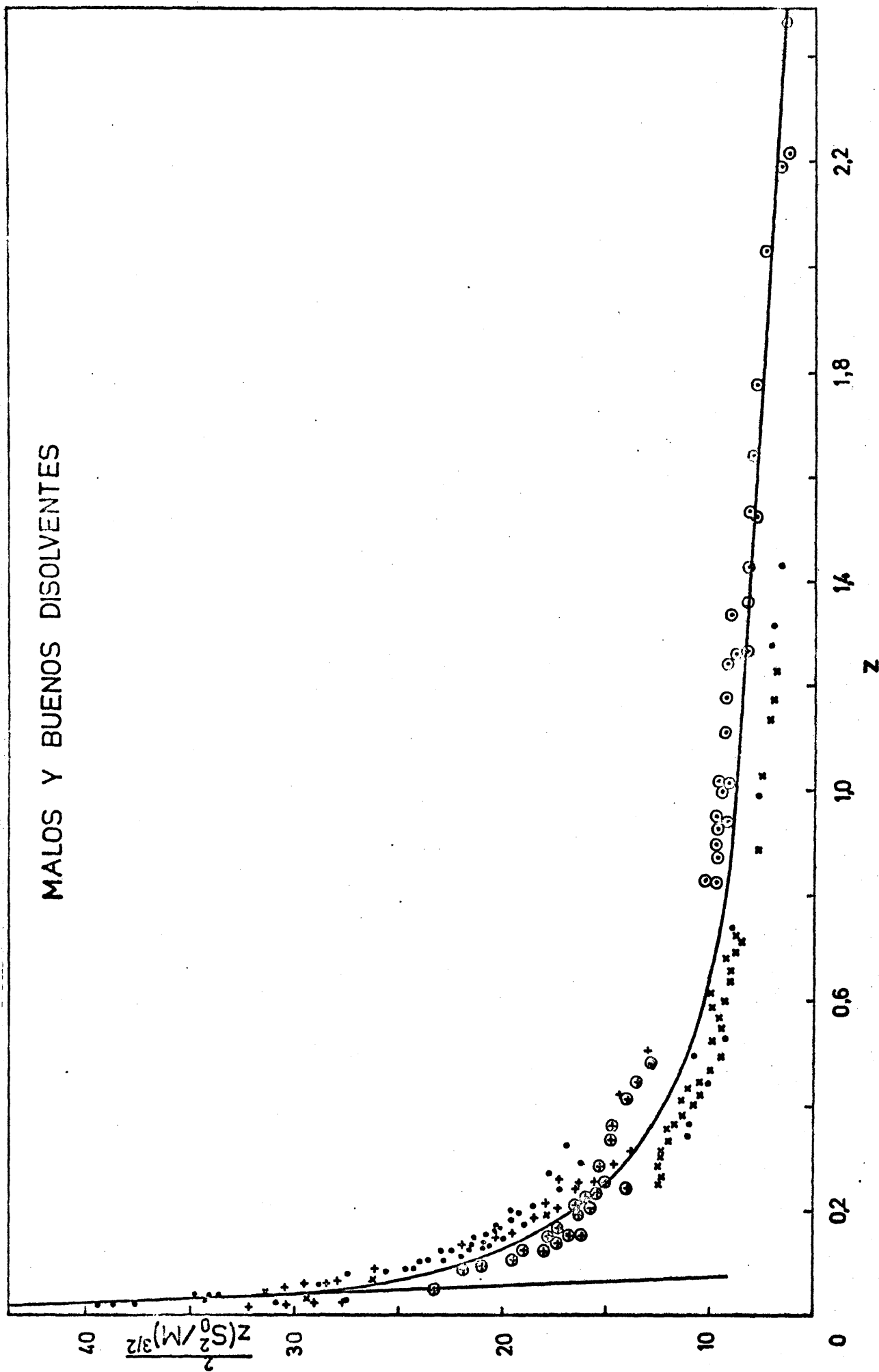


Figura 46

la ecuación de la teoría rigurosa. Pese a la mayor dispersión sin duda procedente del error en la determinación poco precisa de B, al no disponer de datos en el punto theta, puede verse que la tangente inicial rigurosa, calculada según la ecuación (137), coincide muy bien.

Por otra parte, en la figura 44 puede verse que, independientemente del posible error de la medida del segundo coeficiente del virial, la ordenada en el origen de ninguna manera puede adoptar el valor riguroso de 0,155.

2.- Buenos y malos disolventes. Parámetros $F'(z)$ y ψ .

Una vez establecida la precedente conclusión, debemos axaminar el conjunto de las medidas. Puesto que ahora varía ($\langle s^2 \rangle_0 / M$), la ecuación (137) no es conveniente, sino más bien

$$\frac{A_2 \sqrt{M}}{z(\langle s^2 \rangle_0 / M)^{3/2}} = 1,3415 \cdot 10^{25} F'(z) \quad (138)$$

donde, además, no podemos ya sustituir $F'(z)$ por su valor asintótico. En la figura 46 puede verse la gráfica correspondiente, utilizando los valores de z procedentes del volumen excluido. En ella se ha representado la tangente inicial que, como es lógico, es la misma de la figura 44, salvo por el factor ($\langle s^2 \rangle_0 / M$)^{3/2}.

Como vemos, y dentro de la incertidumbre de la determinación de z (o B) propia de los buenos disolventes, todos los puntos caen razonablemente sobre la misma curva (se ha trazado la mejor recta) que, según la ecuación (138), debe ser $F'(z)$, salvo para el valor constante $1,3415 \cdot 10^{25}$. Como es sabido, $F'(z)$ cae muy bruscamente y, para valores grandes de z, tiende a una

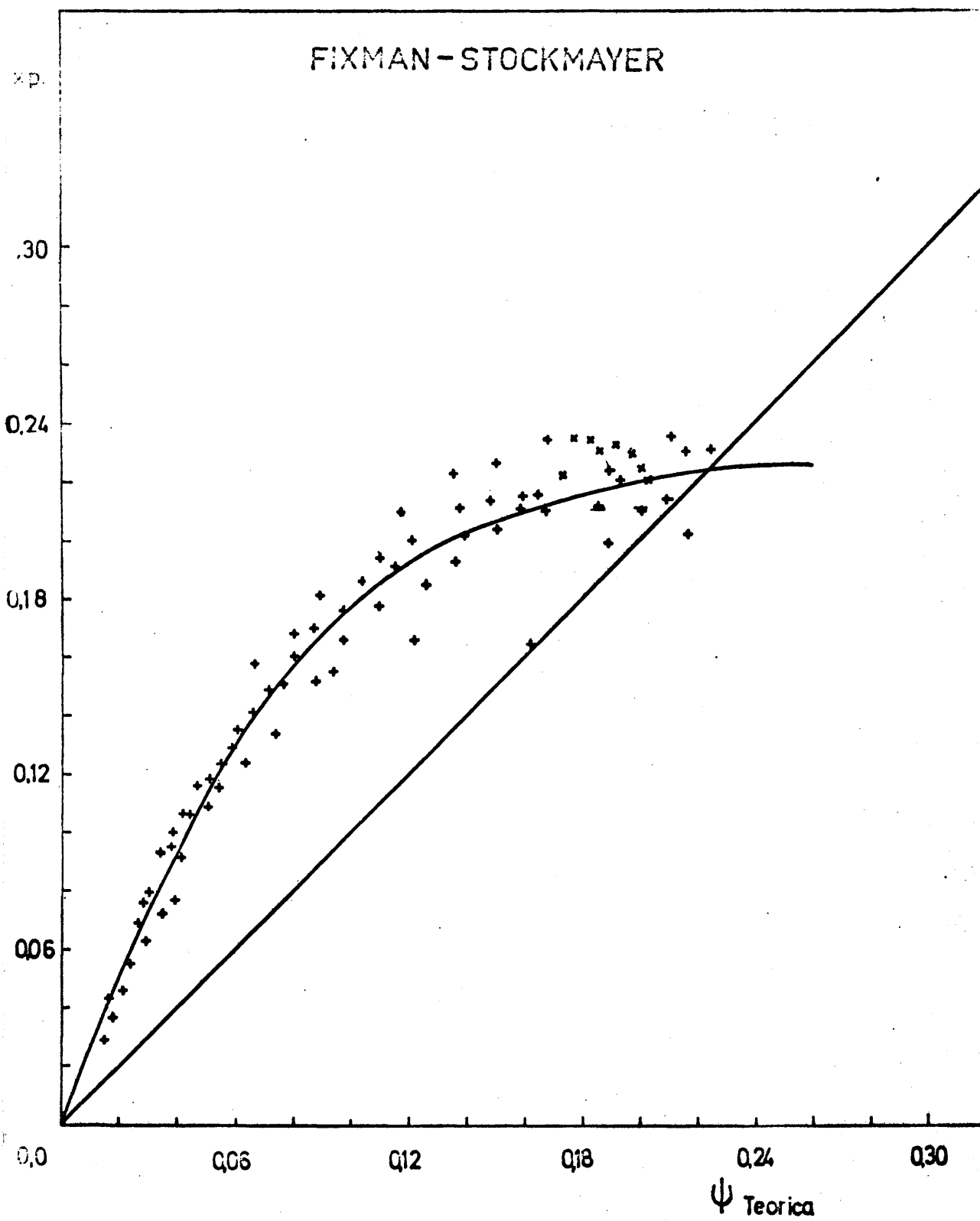


Figura 47

recta de mu poca pendiente. Este es el caso, cualitativamente, de nuestros datos. Veamos ahora el aspecto cuantitativo. Para ello, lo mejor es comparar los valores de ψ teóricos con los experimentales. En efecto, según la ecuación (64),

$$\psi_{\text{exp.}} = \frac{A_2 \sqrt{M}}{4\pi^{3/2} N_A (\langle s^2 \rangle_0 / M)^{3/2}} \quad (139)$$

cantidad puramente empírica e independiente de cualquier teoría.

Por otra parte, $\psi_{\text{teórica}}$ viene dada por las ecuaciones (65), (66), (67) y (68), según las diversas teorías; aquí nos limitaremos, principalmente, a las de Yamakawa-Kurata y Stockmayer, ya que las otras se sabe que se apartan considerablemente de la realidad⁶⁰.

Para realizar la comparación, a cada valor de ψ experimental se calcula el de z , y a partir de este el de ψ teórico, comparandose ambas ψ . Naturalmente, ψ teórica así calculada depende, además, de las teorías del volumen excluido a través del parámetro z . Por ello, para cada teoría del segundo coeficiente del virial, realizamos la comparación utilizando todas las teorías del volumen excluido (tomando como iguales las de Fixman y la de Kurata-Stockmayer-Roig).

En las figuras 47 a 55 puede verse el resultado. La línea recta, de pendiente uno, es donde deberían caer los resultados si ambas teorías, del segundo coeficiente del virial y del volumen excluido fueran consistentes.

Como puede verse, las de Fixman y Ptitsyn no encajan de ninguna manera, ni con la de Yamakawa-Kurata ni con la de

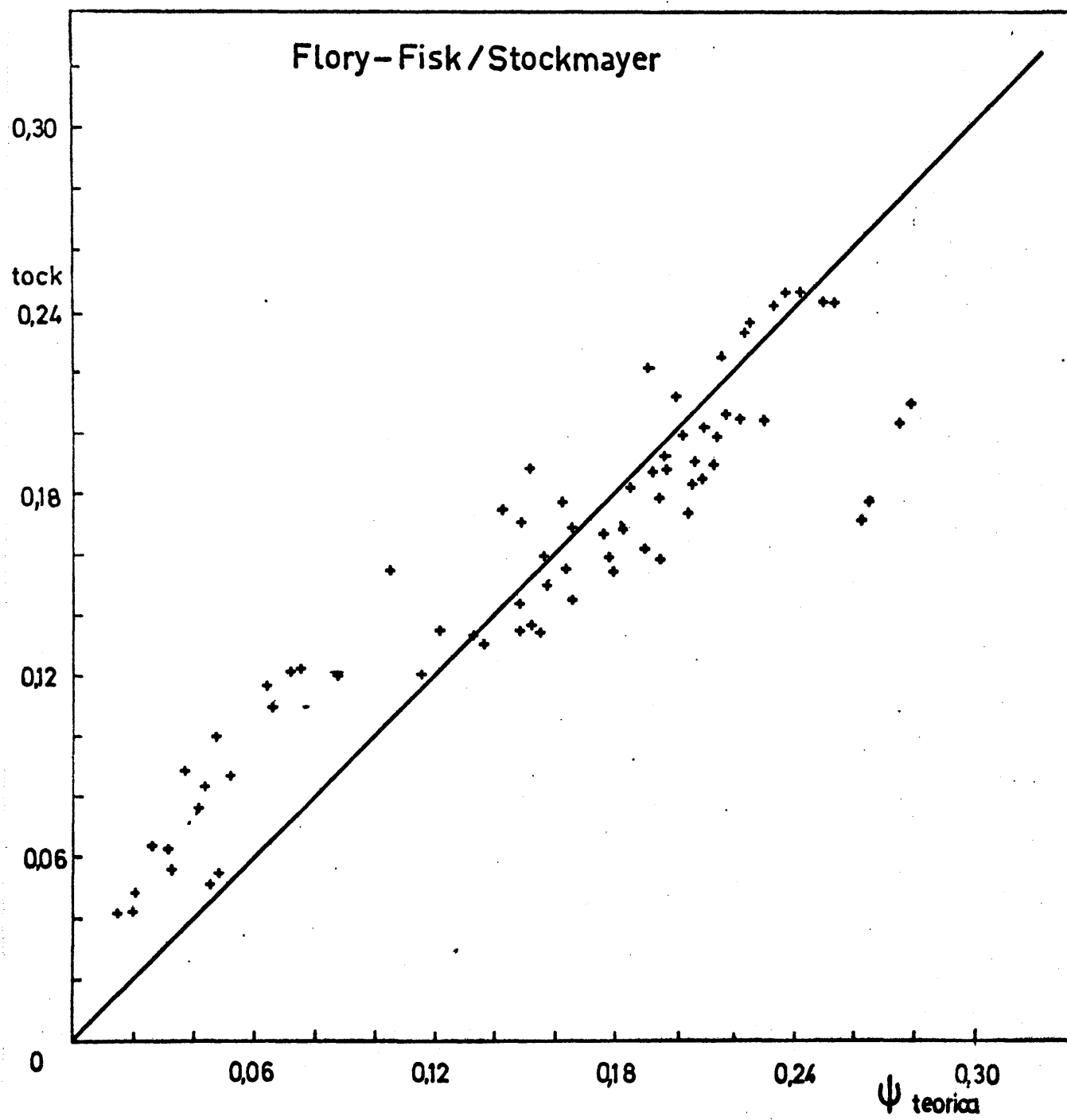


Figura 48

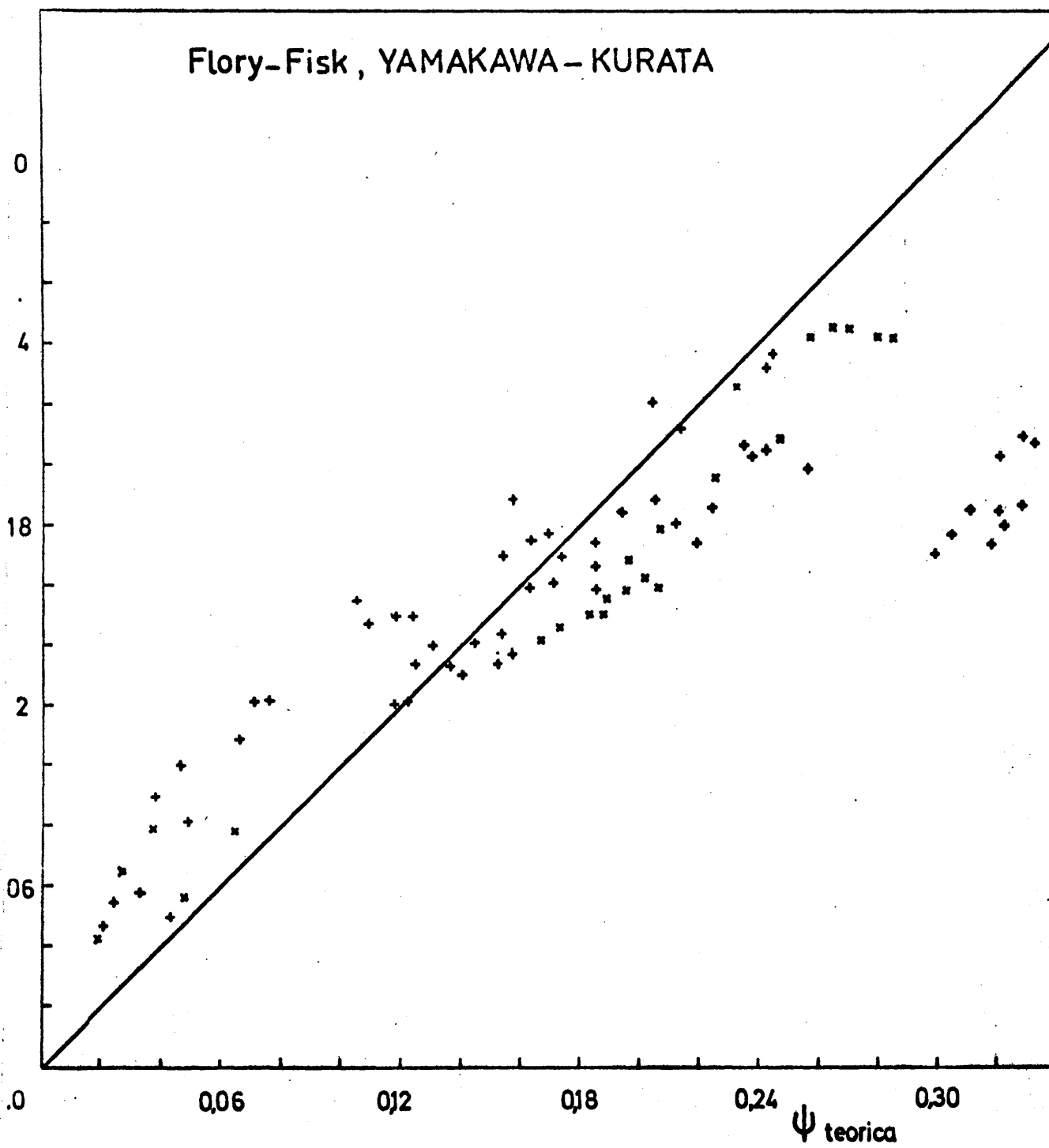


Figura 49

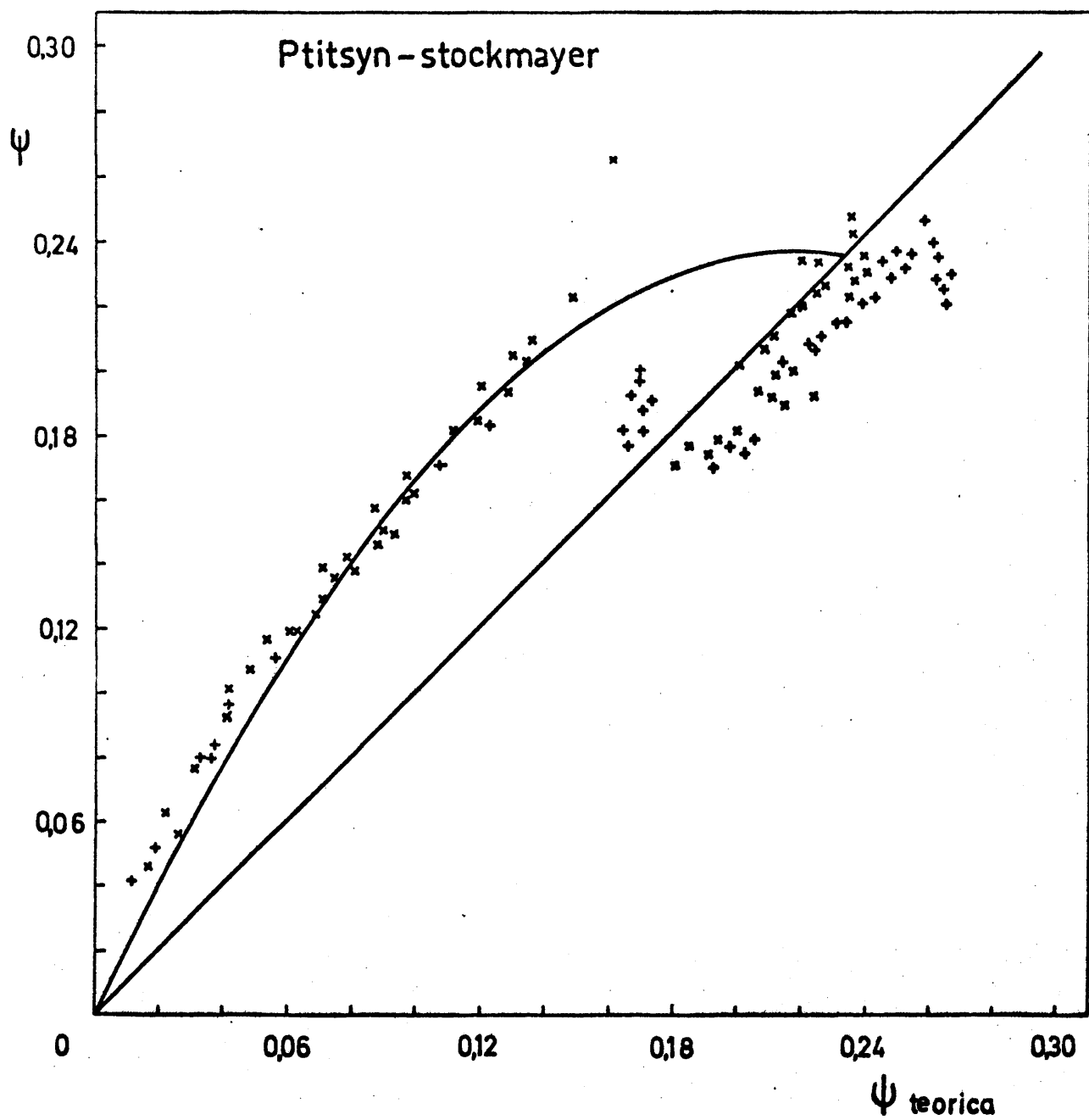


Figura 50

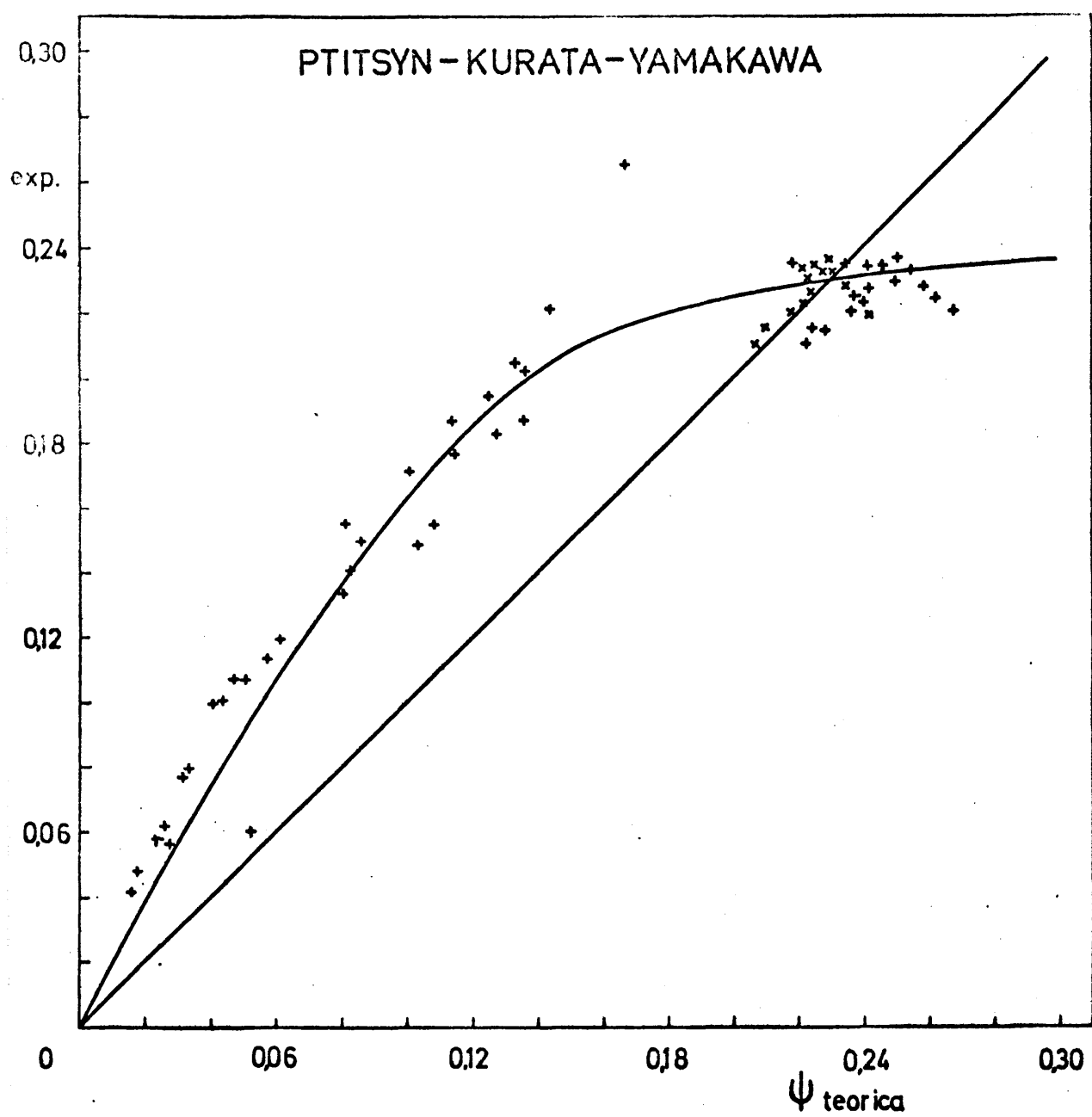


Figura 51

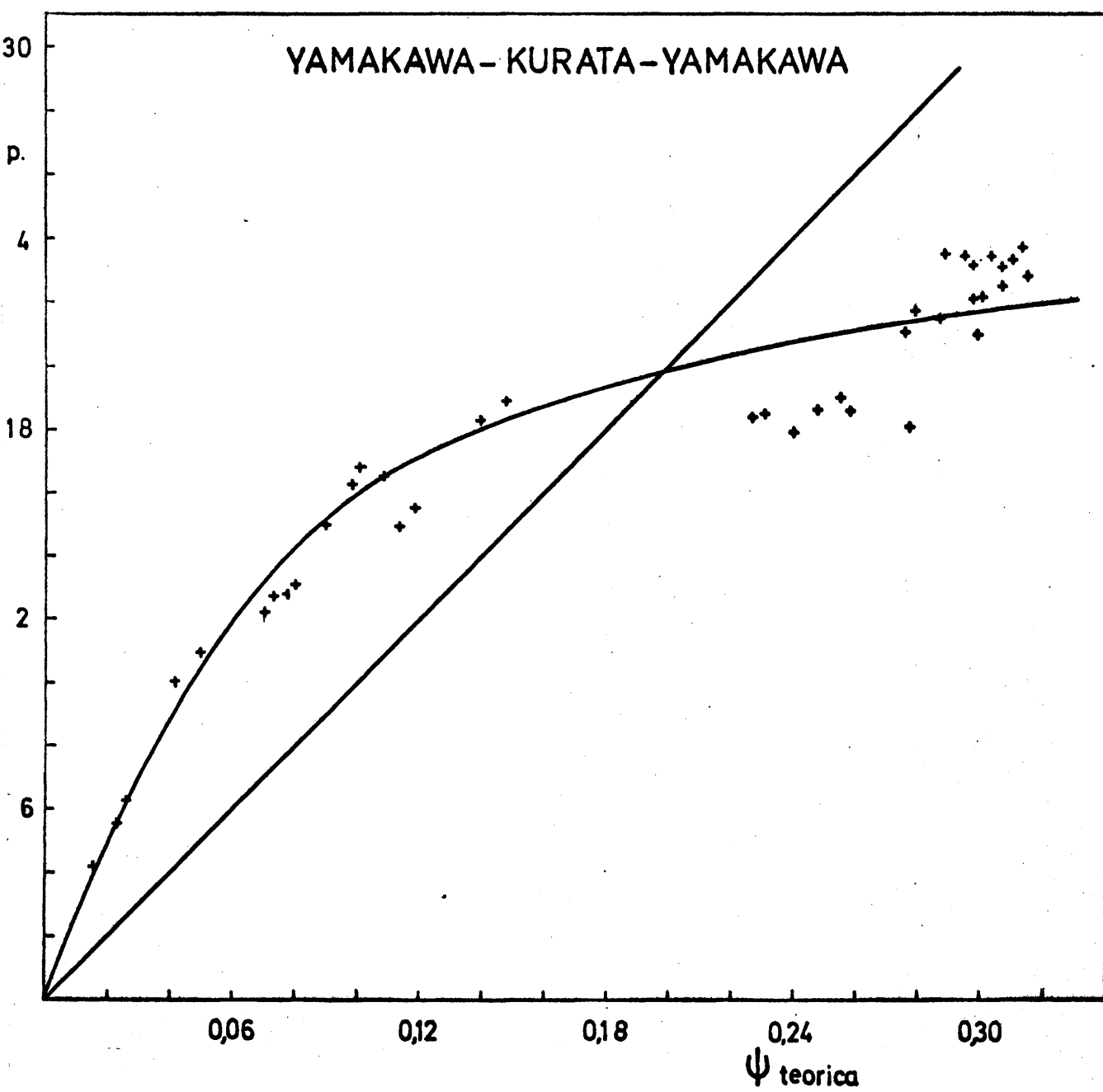


Figura 52

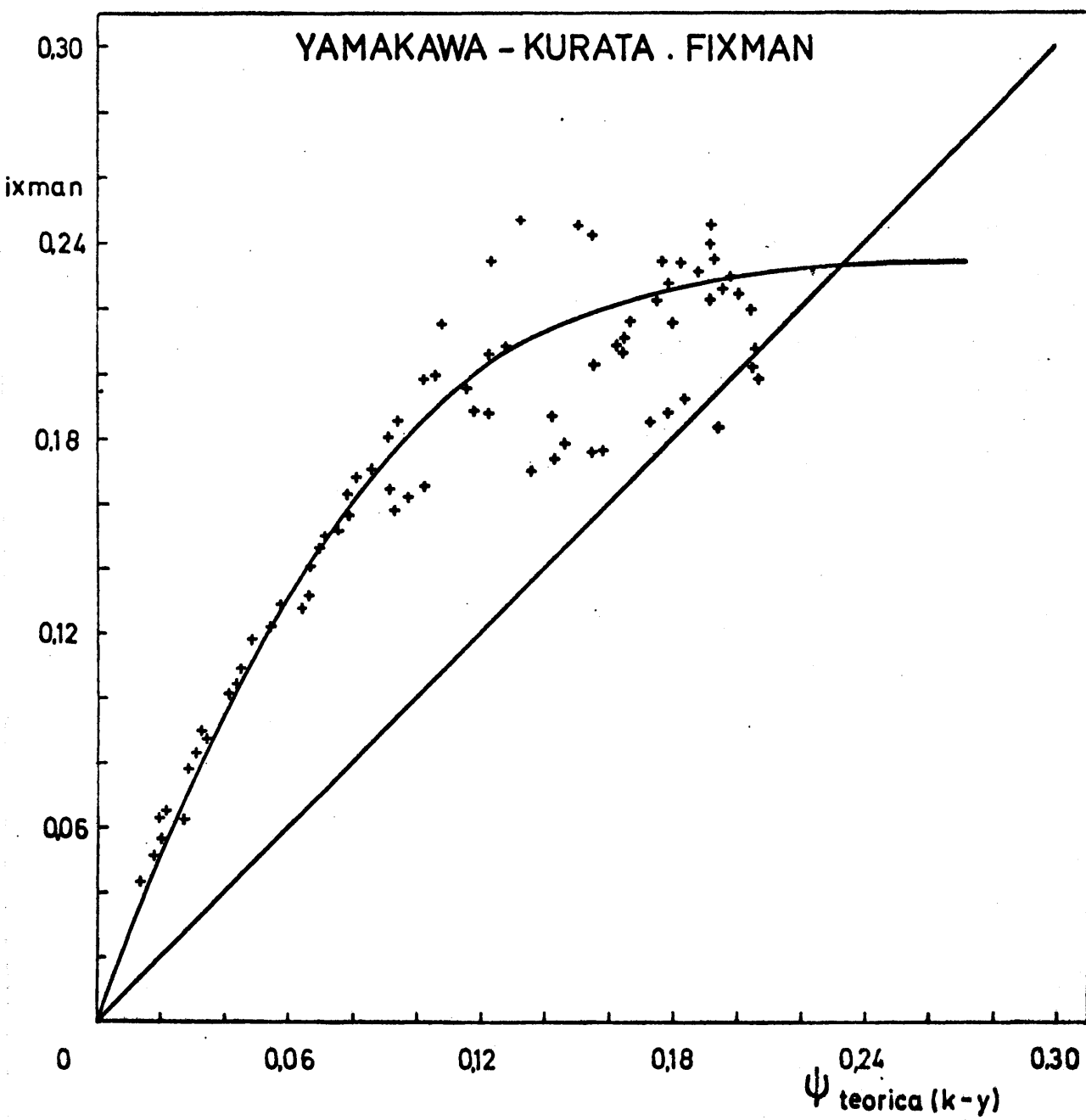


Figura 53

YAMAKAWA-KURATA-YAMAKAWA

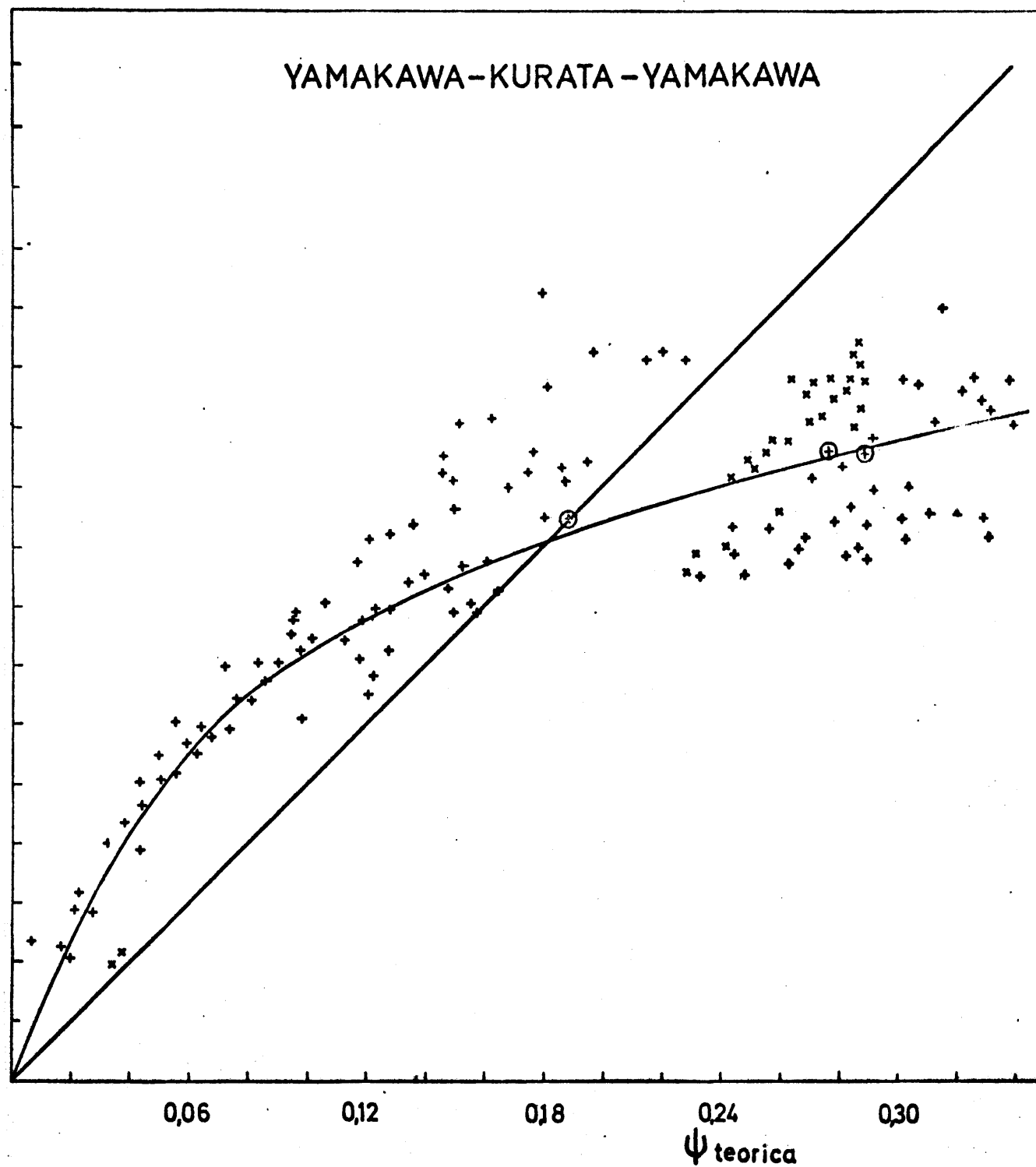


Figura 54

YAMAKAWA - STOCKMAYER

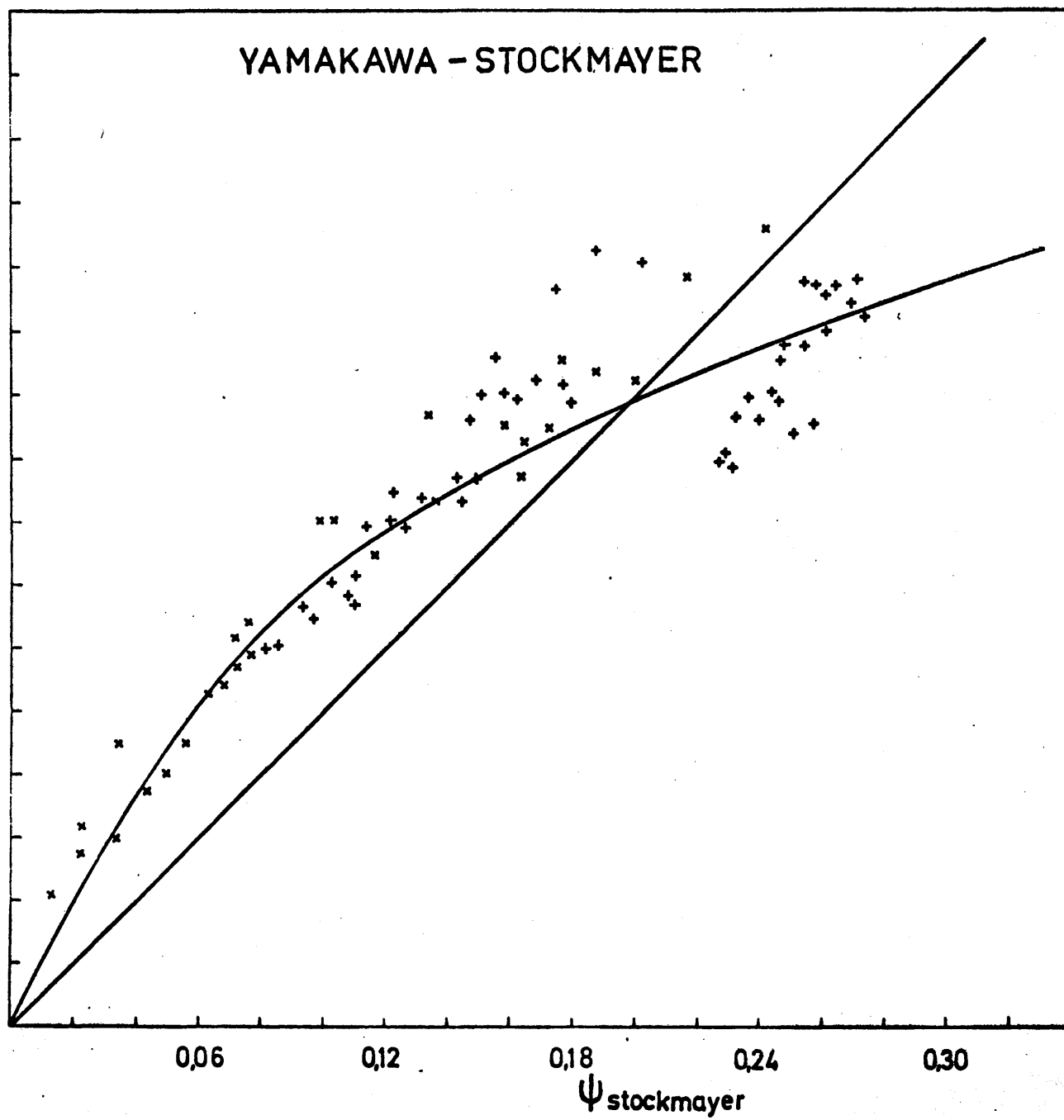


Figura 55

Flory - Acetonitrilo

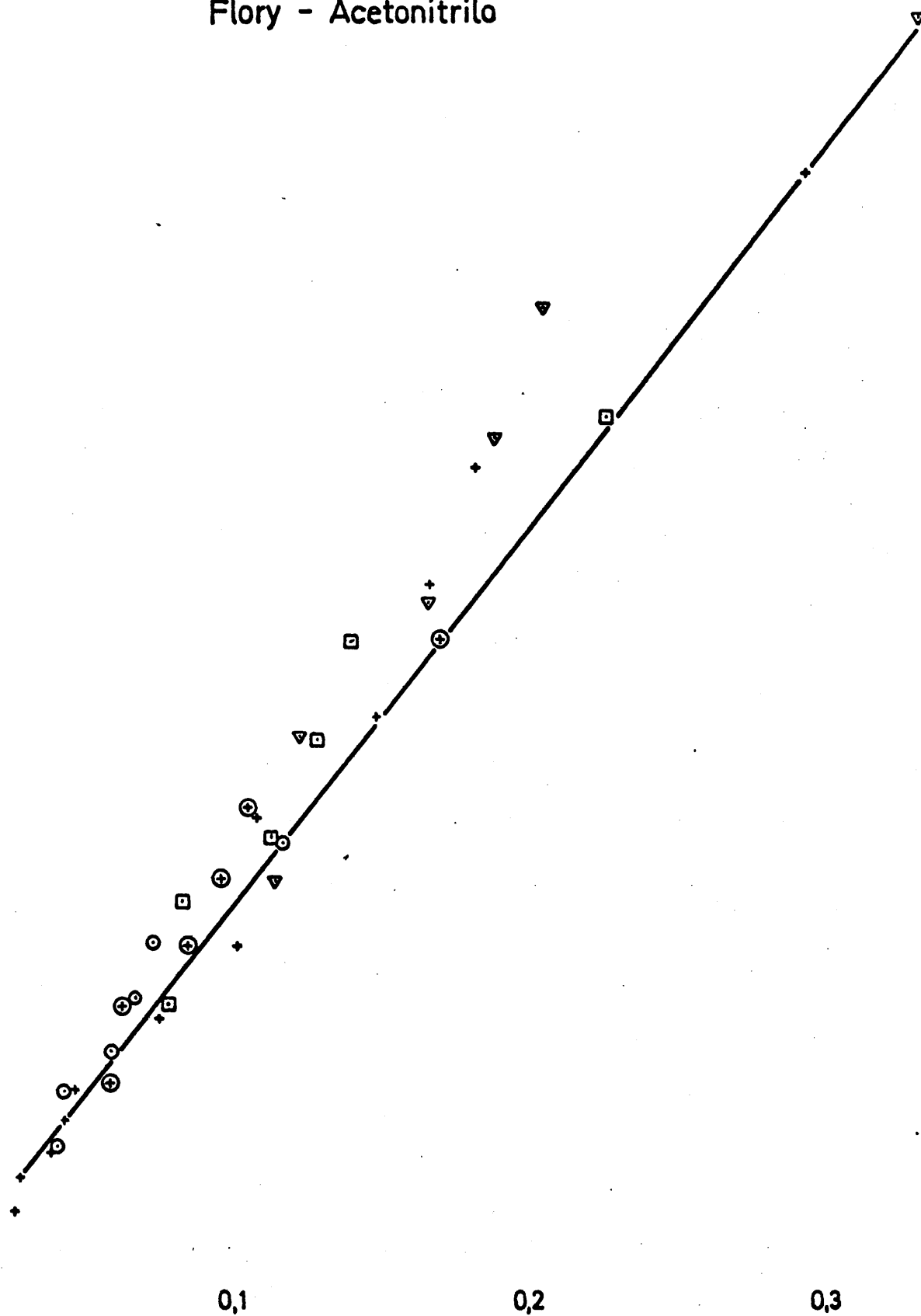


Figura 56

Stockmayer. En cambio, las de Yamakawa y de Flory-Fisk si parecen estar de acuerdo, dentro del margen habitual en estos casos, pero mejor con la de Stockmayer que con la de Yamakawa-Kurata. En consecuencia, concluimos que:

1º) La teoría del volumen excluido de Fixman (y de Kurata-Stockmayer-Roig) y, en menor grado la de Ptitsyn no es autoconsistente con la del segundo coeficiente del virial.

2º) Las teorías de Yamakawa y de Flory-Fisk del volumen excluido son más consistente con las del virial, especialmente la de Flory-Fisk con la de Stockmayer.

Finalmente,, es interesante comprobar si las diversas teorías del volumen excluido reproducen bien los valores experimentales del factor de expansión, sin consideración alguna del segundo coeficiente del virial.

En las figuras 56, 57 y 58 vemos que las teorías de Flory, Ptitsyn y Yamakawa no lo hacen muy bien.

Sin embargo, en la de Flory-Fisk, cuya expresión es:

$$\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{g(z)} = 0,648 z \quad (140)$$

donde

$$g(z) = |1 + 0,969(1 + 10z/\alpha^3)^{-2/3}| \quad (141)$$

En esta expresión, dado que figura z en $g(z)$ ele-

Ptitsyn – Acetonitrilo

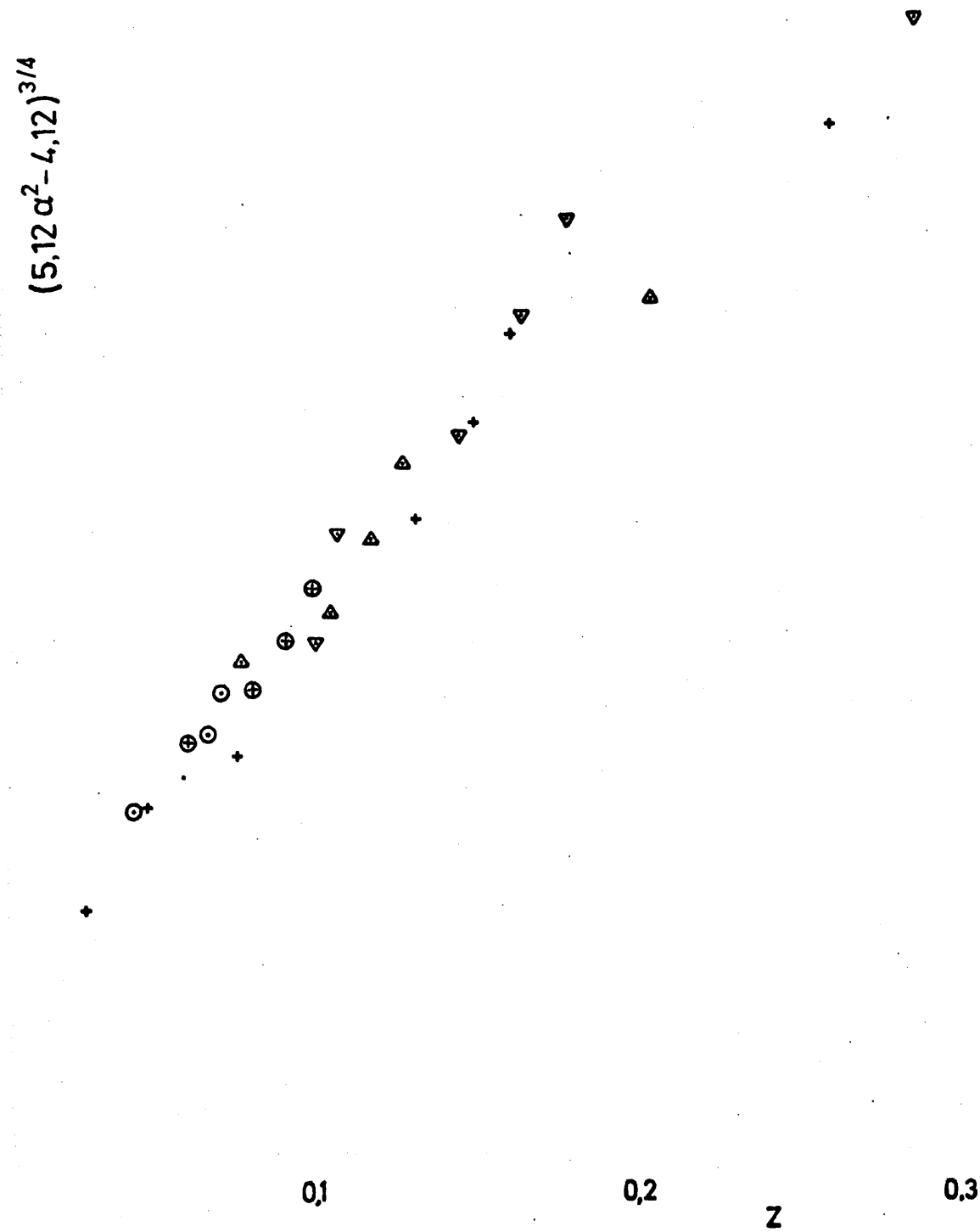


Figura 57

YAMAKAWA-Acetonitrilo

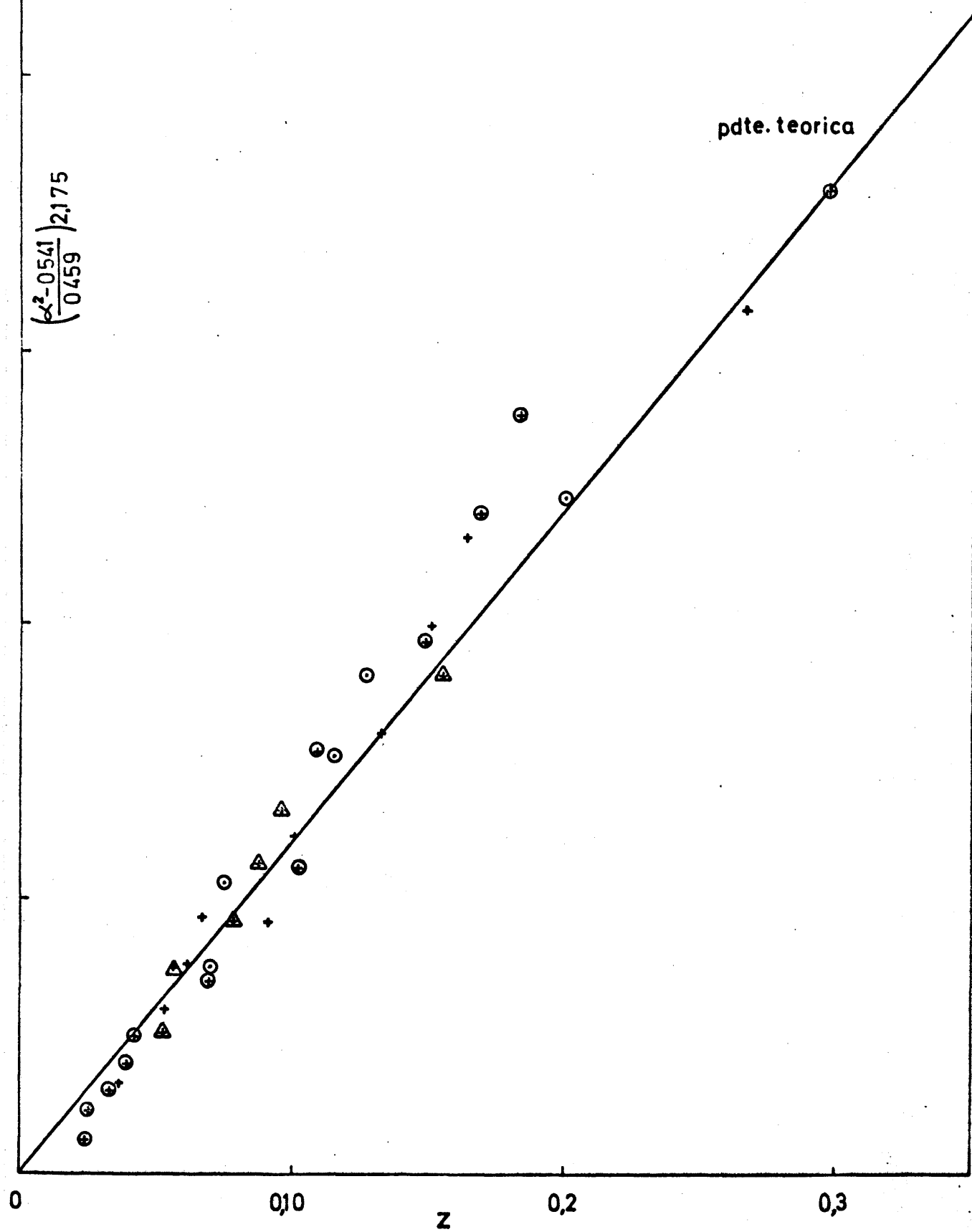


Figura 58

Flory-Fisk - Acetonitrilo

$P_{\text{fte.}}$
teórica = 0,648

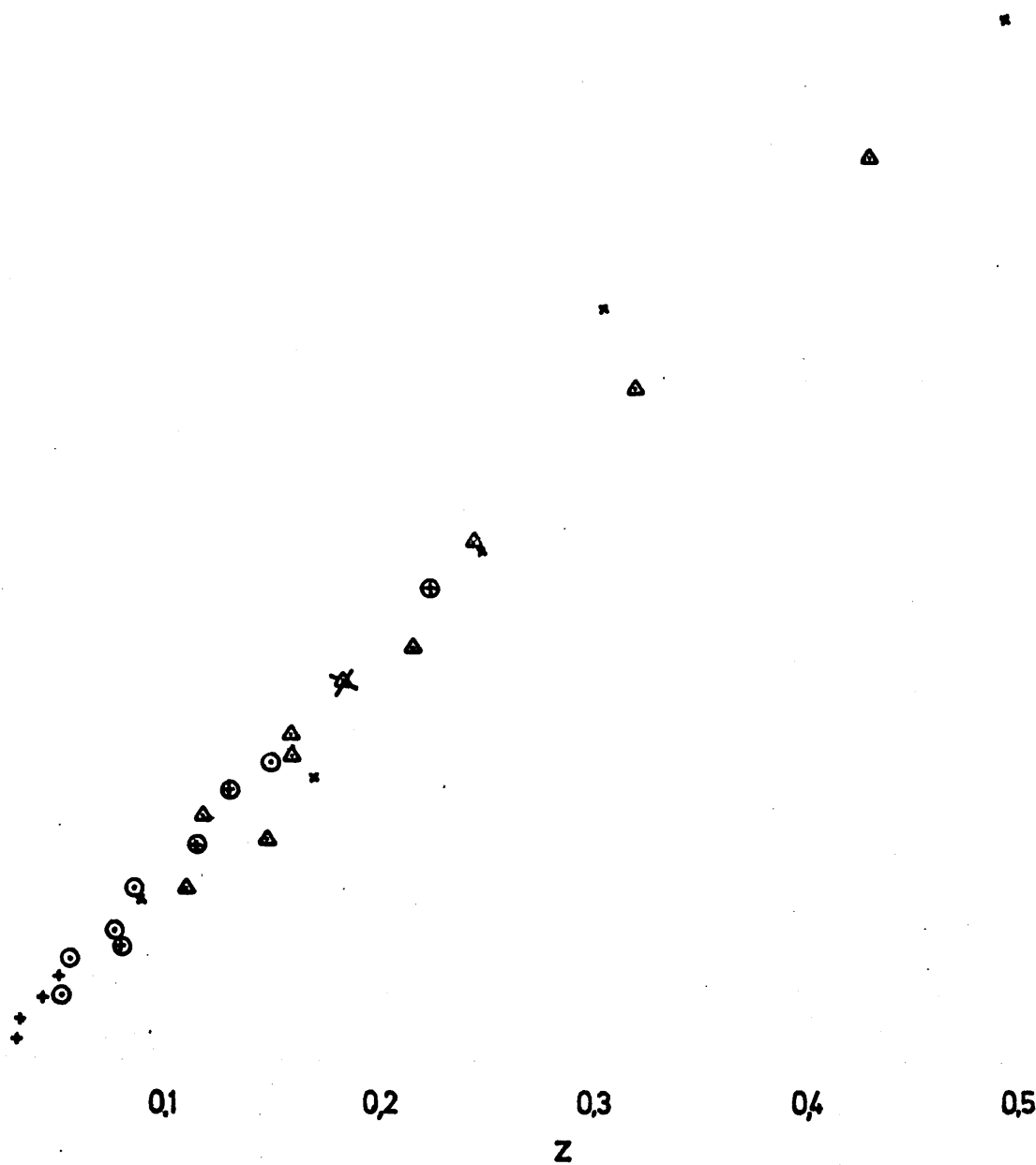


Figura 59

vado a una potencia fraccionaria, no es posible expresarlo en términos de $\langle s^2 \rangle$ y $\langle s^2 \rangle_0$, como ya se discutió en la parte 1, dando a $(\langle s^2 \rangle_0/M)$ los valores obtenidos por Kurata-Stockmayer-Roig, en la figura 59 se ha representado $(\alpha^5 - \alpha^3)/g(z)$ en función de z , junto con la línea teórica (pendiente = 0,648). Como puede verse, se cumple aceptablemente bien, aunque no tanto como la de Fixman o Kurata-Stockmayer-Roig, figura 60.

Por lo tanto debemos concluir que:

1º) La teoría de Fixman y Kurata-Stockmayer-Roig es la que mejor reproduce los valores experimentales del volumen excluido.

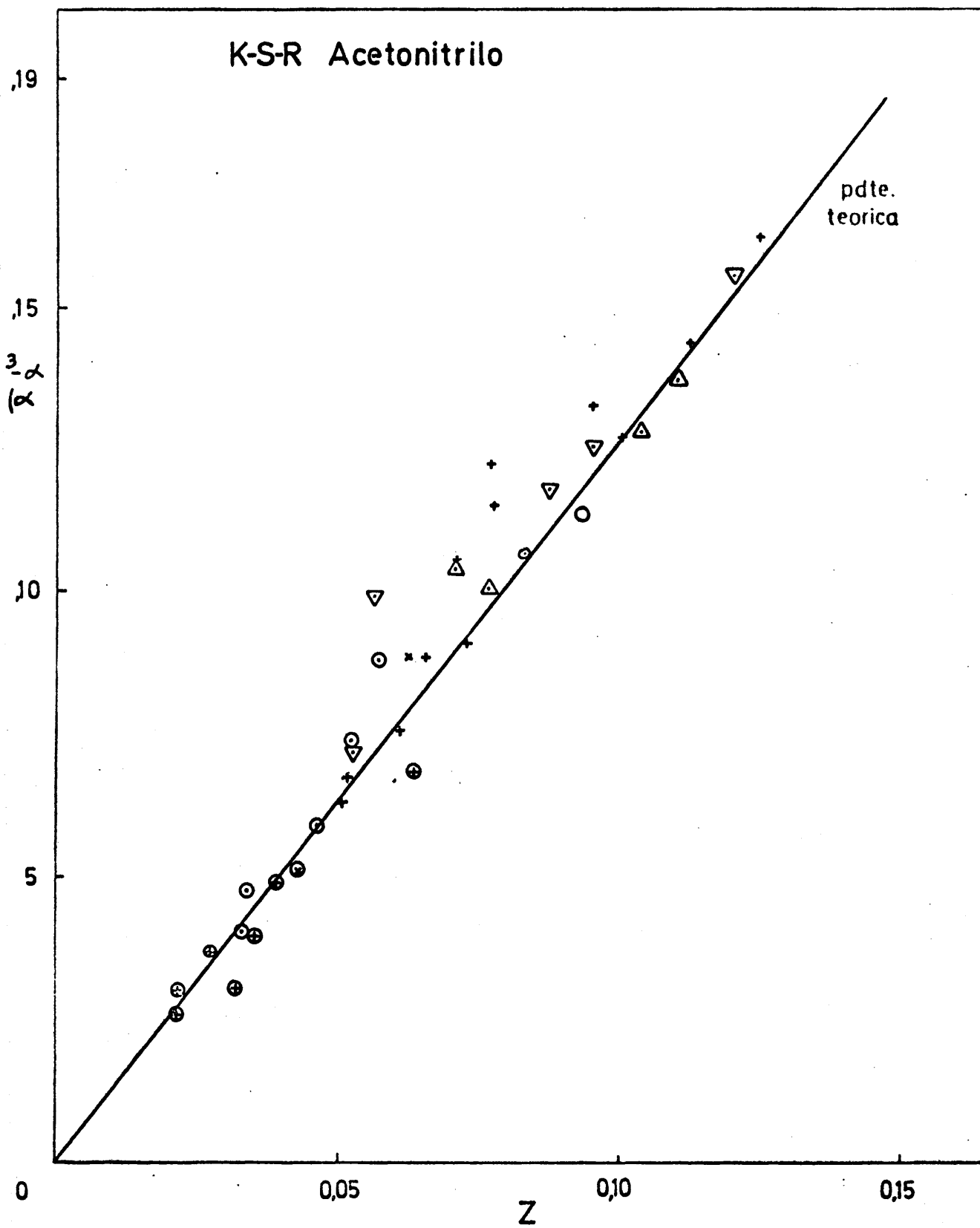
2º) La teoría de Flory-Fisk del volumen excluido, se cumple bien con los mismos valores del parámetro $(\langle s^2 \rangle_0/M)$ obtenidos de las teorías de Fixman y de Kurata-Stockmayer-Roig.

3º) La teoría de Flory-Fisk es la que mejor consistencia da con los valores del segundo coeficiente del virial.

3.- Discusión.

El punto más importante es la discrepancia en un factor de $\approx 3,8$ en los valores de B deducidos de medidas del segundo coeficiente del virial y los deducidos del volumen excluido. Para explicar esta discrepancia, cabe imaginar la siguiente situación:

El valor de A_2 refleja la situación termodinámica de solvatación de una cadena respecto de otra, es decir, refleja las interacciones entre eslabones que, en el caso de gran dilución, están obligados a mantener una gran cantidad de disolvente



entre ellos.

El valor de $\langle s^2 \rangle_0 / M$ refleja la solvatación termodinámica de eslabones dentro de la misma cadena que se encuentra en una situación de gran proximidad independientemente de la concentración.

Si por cualquier mecanismo, que no es fácil de especificar la interacción polímero-disolvente es más fácil en zonas de baja densidad de eslabones, ocurrirá que la solvatación intermolecular será más efectiva que la intramolecular, dando lugar a unas dimensiones sin perturbar menores que las que correspondería al valor de la temperatura θ .

En otras palabras, cuando la solvatación es pequeña por ser mal disolvente la densidad de eslabones por molécula de disolvente es muy alta y tiende a disminuir aún más el proceso de solvatación. Cuando el disolvente es bueno la densidad de eslabones por molécula de disolvente se aproxima a la que hay en los espacios intermoleculares y las dimensiones sin perturbar coincide con la situación $A_2 = 0$. En los malos disolventes se llegaría a $\langle s^2 \rangle / M$ en situaciones en las que la solvatación intermolecular aún es despreciable ($A_2 > 0$).

El interior de la macromolécula no es accesible al disolvente más que cuando se supera un cierto grado de hinchamiento. La densidad de eslabones dentro de la cadena en forma de ovillo es tanto mayor cuanto más próximo al centro de gravedad se esté. Por ello, las capas superficiales son fácilmente accesibles al disolvente y las interiores sólo en el caso de que la expansión debida a la solvatación del disolvente sea suficiente. De esta forma, un buen disolvente empapa toda la cadena pe-

ro uno malo llega sólo hasta una cierta profundidad, de forma que se establece una cierta interfase entre el interior no hinchado y compuesto por polímero casi puro y el exterior solvatado. Este mecanismo no tiene ninguna influencia sobre el segundo coeficiente del virial ya que, en los espacios intermoleculares de una disolución diluida, la densidad de eslabones es baja y no hay lugar a una situación similar, con lo cual la interacción molécula-molécula no se ve afectada por el hecho de que los núcleos de esas moléculas estén menos solvatados, pues la interacción se establece siempre entre cortezas igualmente bien solvatadas de dos moléculas.

Un buen disolvente es capaz de penetrar a todos los rincones y hace actuar a todos los eslabones de la cadena en la solvatación. Un mal disolvente simplemente "ve" un número de eslabones que el que en realidad hay.

Ciertamente que esta impenetrabilidad del polímero dependerá, en gran manera, no sólo de la situación termodinámica de la solución, sino de las interacciones específicas con el disolvente, e, incluso, del tamaño y forma geométrica de este.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En primer lugar, se han obtenido por polimerización vía aniónica, seis muestras de polimetacrilato de metilo de diferentes pesos moleculares. A las que se les ha determinado la tacticidad mediante la Resonancia Magnética Nuclear y su distribución de pesos moleculares con el empleo de la Ultracentrífuga, según el método de Archibald.

Una vez obtenidas y caracterizadas perfectamente las muestras se ha puesto a punto la técnica de purificación de los disolventes y disoluciones utilizadas, así como la de dispersión de luz ("Light scattering"). Se han determinado, mediante esta última técnica el radio medio de giro y el segundo coeficiente del virial de las muestras de polimetacrilato de metilo, predominantemente monodispersas y sindiotácticas, de diferentes pesos moleculares, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 15,0 y 70,0°C, en ocho diferentes disolventes: cloruro de butilo, nitrometano, acetonitrilo, 2-heptanona, acetato de butilo, acetato de etilo, acetona y cloroformo, citados en orden creciente a la calidad del poder disolvente.

A continuación con los datos obtenidos del radio medio de giro, que reflejan las interacciones intramoleculares, se ha analizado el problema del volumen excluido.

A partir de estas teorías se han calculado los parámetros β de interacción de los distintos sistemas medidos.

Conforme a los resultados obtenidos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1º) Se comprueba que las teorías de Fixman y Kurata-Stockmayer-Roig se cumplen bien en todo el intervalo estudiado, mientras que las de Flory, de Flory-Fisk, de Yamakawa y de Ptitsyn solo lo hacen en la zona próxima a la temperatura θ .

2º) Las dimensiones no perturbadas así determinadas varían marcadamente con la calidad del disolvente, cuando estrictamente hablando deberían ser constantes. Esto se atribuye a que, si la interacción polímero-disolvente se ve más favorecida en zonas de baja densidad de eslabones, será más difícil en el centro de la molécula, dando lugar en el caso de malos disolventes a dimensiones no perturbadas menores que las que corresponden a un buen disolvente, en las que el hinchamiento es muy grande y la solvatación fácil.

3º) Se han calculado las temperaturas θ para cada uno de estos sistemas encontrándose que difieren algo de las bibliográficas, atribuyendo esta variación a una diferente estereoregularidad y a una distribución de pesos moleculares más estrecha de nuestras muestras.

4º) Los datos del segundo coeficiente del virial, que reflejan las interacciones intermoleculares, se han analizado según las actuales teorías. Se ve que en el límite, cuando $T \rightarrow \theta$, se cumple la teoría límite rigurosa, y que para buenos disolventes la que mejor se cumple es la de Flory-Fisk. En ambos casos, sin embargo, y de manera incontrovertible se halla que el parámetro β de interacción difiere del encontrado a partir de las teorías del volumen excluido en un factor de $\approx 3,8$.

5°) Esta discrepancia, que no se ha descrito en la Bibliografía, se atribuye al mismo fenómeno que en el apartado 2°). En efecto, al ser las capas superficiales más accesibles al disolvente presentarían una interacción (solvatación) parecida a la intermolecular; mientras que no sería así en el centro de la molécula, creándose una cierta "seudo interfase".

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Benoit, H. y Ch. Sadron, J. Polymer Sci., 4, 473(1949).
- 2.- Kuhn, W., Kolloidzshr., 68, 2(1934).
- 3.- Kuhn, W. y F. Grun, Kolloidzshr., 101, 248(1942).
- 4.- Mayer, J.E. y E.W. Montroll, J. Chem. Phys., 9, 2(1941);
McMillan, W.G. y J.E. Mayer, J. Chem. Phys., 13, 276(1945).
- 5.- Flory, P.J. "Principles of Polymer Chemistry". Ithaca, New York. Cornell University Press, 1953.
- 6.- Flory, P.J., J. Chem. Phys., 10, 51(1942).
- 7.- Krigbaum, W.R. y D.K. Carpenter, J. Phys Chem., 59, 1166(1955).
- 8.- Kurata, M., W.H. Stockmayer y A. Roig, J. Chem. Phys., 33,
151(1960).
- 9.- Fixman, M., J. Chem. Phys., 23, 1656(1955).
- 10.- Ptitsyn, O.B. y Y.Y. Eisner, Vysokomolekulyarnee Soedineniya
(High Molecular Weight Compounds), 1, 1200(1959).
- 11.- Yamakawa, H., J. Phys. Soc. Japan, 13, 87(1958).
- 12.- McMillan, W.G. y E.W. Montroll, J. Chem. Phys., 13, 27(1945).
- 13.- Zimm, B.H., J. Phys. Chem., 14, 164(1946); Albrecht, A.C., J.
Chem. Phys., 33, 151(1960).
- 14.- Yamakawa, H. y M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 94(1958);
Kurata, M y H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311(1958).
- 15.- Flory, P.J., W.R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086(1950);
Orofino, T.A. y P.J. Flory, 26, 1067(1957).
- 16.- Stockmayer, W.H., Makromol. Chem., 45, 2606(1966).
- 17.- Casassa, E.F. y H. Markovitz, J. Chem. Phys., 29, 493(1959).
- 18.- Gross, A. y T. Saylor, Kolloidzshr. J., 74, 29(1953).
- 19.- Katime, I., "Dispersión de luz por macromoléculas". Tesis
de Licenciatura. Madrid 1965.

- 20.- Folleto de instrucciones de la casa constructura F.I.C.A.
- 21.- Cabannes. "La Diffusión de la Lumiere". Les presses Universitaires. Paris, 1929.
- 22.- Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry". New York.
- 23.- Berry, G.C., J. Chem. Phys., 44, 4550(1966).
- 24.- Sarkar, D.K. y Palit, S.R., Indian J. Phys., 41, 389(1967).
- 25.- Rayleigh, Lord, Phil. Mag., 41, 477(1871).
- 26.- Debye, P., J. appl. Phys., 15, 338(1948).
- 27.- Einstein, A., Ann. Physik., 33, 1275(1910); Smoluchowski, R., Ann. Physik., 25, 205(1908).
- 28.- Debye, P., Ann. Phys., 30, 59(1909).
- 29.- Rayleigh, Lord, Phil. Mag., 12, 81(1881).
- 30.- Debye, P., J. phys. Chem., 51, 18(1947).
- 31.- Debye, P., Physik. Z., 28, 135(1927).
- 32.- Geiduschek, E.P. y A. Holtzer, "Application of Light Scattering to Biological Systems"; Peterlin, A. "Light Scattering by Non-Gaussian Macromolecular Coils". New York, 1963.
- 33.- Doty, P. y R.F. Steiner, J. Chem. Phys., 18, 1211(1950).
- 34.- Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099(1948).
- 35.- Benoit, H., J. Polymer Sci., 11, 507(1953).
- 36.- Figueruelo, J.E. Tesis Doctoral. Madrid, 1966.
- 37.- Waack, R., A. Rembaum, J.D. Coombes y M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 79, 2026(1957).
- 38.- Wenger, F. y S.P.S. Yen, Makromol. Chem., 43, 1(1961).
- 39.- Glusker, D.L., I. Lysloff y E. Stiles, J. Polymer Sci., 72, 345(1961).
- 40.- Wyman, D.P. y T. Altares, jr., Makromol. Chem., 72, 68(1964).
- 41.- Fox, T.G. y als., J. A.-. Chem. Soc., 80, 1768(1964).
- 42.- Glavis, F.J., J. Polymer.Sci., 36, 547(1959).
- 43.- Hoijtink, G.J., E. de Boer, P.H. Van der Meij y W.P. Weijland, Recueil Trav. chim. Pays Bas, 75, 487(1956).
- 44.- Roig, A., J.E. Figueruelo y E. Llano, J. Polymer Sci., B-3,

- 45.- Allen, P.W. "Techniques of Polymer Characterization", Butterworths, Londres. 1959.
- 46.- Ke, B., "Newer Methods of Polymer Characterization", Interscience. New York, 1964.
- 47.- Wippler, C. y G. Scheibling, J. phys. Chmie., 51, 201(1954).
- 48.- Timmermans, J. "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds". Elsevier. Amsterdam, 1950.
- 50.- Kolthoff, Bruckenstein y Chantooni, J. Am. Chem. Soc., 83, 3297(1961).
- 49.- Stockmayer, W.H. y M. Fixman, J. Polymer Sci., C-1, 137(1963)
- 51.- Kurata, M. y W.H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymer. Forsch. 3, 196(1963).
- 52.- Kirste, R. y G.V. Schulz, Z. Physik. Chem.(Frankfurt), 30, 171(1961).
- 53.- Cohn-Ginsberg, E., T.G. Fox y H. Maron, Polymer, 3, 97(1962)
- 54.- Fox, T.G., Polymer, 3, 111(1962).
- 55.- Kirste, R. y G.V. Schulz, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 27, 301(1960).
- 56.- Fox, T.G. y P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 73, 1909(1951).
- 57.- Fox, T.G. y P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 73, 1915(1951).
- 58.- Fox, T.G., Polymer, 3, 116(1962).
- 59.- Yamakawa, H., J. Chem. Phys., 48, 2103(1968).
- 60.- Yamakawa, H. y G. Tanaka, J. Chem. Phys., 47, 3991(1967).